

WITHDRAWN

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: R. PSCHORR.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

FÜNFUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

(1912)

TULANE UNIVERSITY
SCHOOL OF MEDICINE LIBRARY
BRANCH

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1912.

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: R. PSCHORR.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

FÜNFUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1912)

BAND I.

Protokoll der Sitzung vom	15. Januar	Seite	171.
» » » »	29. »	»	183.
» » » »	12. Februar	»	367.
» » » »	26. »	»	535.
» » » »	11. März	»	691.
» » » »	25. »	»	853.
» » » »	22. April	»	1162.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1912.

Verzeichnis der in den Literatur-Nachweisen für die häufiger zitierten Zeitschriften benutzten Abkürzungen.

- | | |
|---|--|
| A. = (Liebig's) Annalen der Chemie. | H. = (Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie. |
| A. ch. = Annales de chimie et de physique. | J. = Jahresbericht der Chemie. |
| Am. = American chemical Journal. | J. pr. = Journal für praktische Chemie. |
| Am. Soc. = Journal of the American chemical Society. | L. V. St. = Landwirtschaftliche Versuchsstationen. |
| A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. | M. = Monatshefte für Chemie. |
| Ar. = Archiv der Pharmazie. | P. C. H. = Pharmazeut. Zentralhalle. |
| B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. | P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society of London. |
| Bio. Z. = Biochemische Zeitschrift. | Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. |
| Bl. = Bulletin de la Société chimique de France. | R. = Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. |
| B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. | R. A. L. = Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti). |
| C. = Chemisches Zentralblatt. | Soc. = Journal of the chemical Society of London. |
| C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences. | W. = (Wiedemann's) Annalen der Physik. |
| Ch. I. = Chemische Industrie. | Z. = Zeitschrift für Chemie. |
| Ch. Z. = Chemiker-Zeitung. | Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorg. Chemie. |
| Chem. N. = Chemical News. | Z. Ang. = Zeitschrift für angew. Chemie. |
| D. = Dingler's polytechnisches Journal. | Z. B. = Zeitschrift für Biologie. |
| D. R. P. = Patentschrift des Deutschen Reiches. | Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie. |
| El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift. | Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie. |
| Fr. = (Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie. | Ж = Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft. |
| G. = Gazzetta chimica Italiana. | |

Mitteilungen.

1. Jahresbericht des internationalen Komitees der Atomgewichte für 1912.

Mitglieder: F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain.

Seit dem Bericht des Komitees für 1911 ist eine Anzahl wichtiger Bestimmungen von Atomgewichten erschienen, welche wie nachstehend zusammengefaßt werden können:

1. **Stickstoff.** Guye und Drouguinine¹⁾ haben aus sieben Analysen von Stickstoffperoxyd im Mittel $N = 14.010$ gefunden.

2 **Schwefel.** Burt und Usher²⁾ haben aus der Analyse von Schwefelstickstoff, N_4S_4 , das Verhältnis von S:N gleich 1:0.43687 bestimmt. Hieraus folgt, wenn man $N = 14.009$ setzt, $S = 32.067$ in guter Übereinstimmung mit dem in unserer Tabelle angenommenen Wert.

3. **Chlor.** Burt und Gray³⁾ haben ihre Arbeit über die Dichtigkeit des Chlorwasserstoffs fortgesetzt und ihre frühere Bestimmung $Cl = 35.46$ bestätigt.

4. **Jod.** Baxter⁴⁾ hat das Verhältnis von Jod zu Silber von neuem mit äußerster Sorgfalt bestimmt. Verbindet man seine Ergebnisse mit dem früher bestimmten Verhältnis zwischen Silber zu Jodpentoxyd, so ergibt sich $Ag = 107.864$ und $J = 126.913$. Der Wert für Silber ist abweichend von dem, welchen Richards und Willard gefunden haben, und der Unterschied hat bisher noch keine Erklärung gefunden.

5. **Natrium.** Goldbaum⁵⁾ hat Analysen des Chlornatriums und des Bromnatriums nach einer neuen elektrolytischen Methode ausgeführt. Die Salze wurden mit einer Quecksilberanode und einer gewogenen Silberkathode elektrolysiert, und auf der letzteren wurde das Halogen in wägbarer Gestalt gesammelt. Für Chlornatrium fand

¹⁾ Journ. Chim. Phys. **32**, 513. ²⁾ Proc. Roy. Soc. **85 A**, 82.

³⁾ Chem. N. **103**, 161 u. 170. ⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1591.

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35.

Goldbaum, mit $\text{Cl}=35.458$, $\text{Na}=22.997$; für Bromnatrium, mit $\text{Br}=79.920$, $\text{Na}=22.998$.

6. **Calcium.** Zwei Abhandlungen von Richards und Hönigsmid¹⁾ über das Atomgewicht des Calciums sind veröffentlicht worden. Aus Analysen des Calciumbromids ergab sich $\text{Ca}=40.070$, für $\text{Ag}=107.88$. Aus Analysen des Chlorids ergab sich $\text{Ca}=40.074$. Der Wert 40.07 ist als richtig angenommen und der Tafel am Ende dieses Berichts einverleibt worden.

7. **Cadmium.** Perdue und Hulett²⁾ schließen aus elektrolytischen Analysen des Cadmiumsulfats, daß das Atomgewicht des Cadmiums nahe bei 112.30 liegt. Dies ist niedriger als der angenommene Wert; da aber die Untersuchung mit anderen Salzen des Cadmiums fortgesetzt wird, kann eine Änderung in der Tabelle einstweilen verschoben werden.

8. **Quecksilber.** Easley³⁾ hat seine Arbeit über das Atomgewicht des Quecksilbers nach verschiedenen Methoden fortgesetzt. Neue Analysen des Chlorids geben $\text{Hg}=200.63$ in Bestätigung seiner früheren Bestimmungen. In einer privaten Mitteilung berichtet er, daß die Analysen des Bromids ihm denselben Wert ergeben haben. Die neue Zahl, $\text{Hg}=200.6$, sollte angenommen werden.

9. **Vanadium.** Mc Adam⁴⁾ hat durch Reduktion des Natriumvanadats zu Natriumchlorid durch Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff $\text{V}=50.967$ oder 51.0 in runder Zahl gefunden. Der letztere Wert ist ausreichend wahrscheinlich.

10. **Tantal.** Balke⁵⁾ hat durch Hydrolyse von Tantalpentachlorid das Verhältnis von $2\text{TaCl}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5$ bestimmt. Das Mittel von fünf übereinstimmenden Versuchen ergibt $\text{Ta}=181.52$, wenn $\text{Cl}=35.46$ angenommen wird. Der abgerundete Wert 181.5 kann aufgenommen werden.

11. **Tellur.** Die 1909 erwähnte Arbeit von Browning und Flint über die Fraktionierung des Tellurs durch Hydrolyse des Tetrachlorids ist von Flint⁶⁾ fortgesetzt worden. Die auf einander folgenden Fraktionen ergaben ein beständig abnehmendes Atomgewicht. Sieben Analysen des basischen Nitrats, welches aus der zehnten Fraktion stammte, gaben Werte für Te , die zwischen 124.25–124.42 liegen. Da die

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1577 und **33**, 28.

²⁾ Ph. Ch. **15**, 155. Vergl. auch Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 888.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1117.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1603.

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1127.

⁶⁾ Amer. Journ. Sc. [4] **30**, 209.

Arbeit noch weiter fortgesetzt wird, so würde die Annahme irgend-einer dieser niedrigen Zahlen verfrüht sein.

12. **Eisen.** Baxter, Thorvaldsen und Cobb¹⁾ haben aus der Analyse des Ferrobromids $\text{Fe} = 55.838$ für $\text{Ag} = 107.88$ gefunden. In einer anderen Mitteilung²⁾ geben Baxter und Thorvaldsen den Wert $\text{Fe} = 55.836$ an. Der letztere Wert ist das Mittel von zwei Reihen, wobei Meteoreisen als Ausgangspunkt diente. Der Wert 55.84 ist in die Tabelle aufgenommen worden.

13. **Uranium.** Oechsner de Coninck³⁾ hat durch die Reduktion von UO_2Cl_2 und $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$ zu UO_2 im Wasserstoffstrom den Wert $\text{U} = 238.5$ erhalten. Die Arbeit hat indessen nur annähernden Charakter.

14. **Scandium.** Meyer und Winter⁴⁾ finden in einer Reihe von vorläufigen Experimenten Werte für Sc, welche von 44.86 bis 45.37 sich erstrecken; das Mittel ist 45.12. Dies ist höher als der bisher angenommene Wert, aber die Annahme der Zahl erscheint verfrüht, denn es sind noch weitere Einzelheiten erforderlich.

15. **Neodym.** Durch ausgedehnte und sorgfältige Analysen des Chlorids haben Baxter und Chapin⁵⁾ von neuem das Atomgewicht des Neodyms bestimmt. Aus dem Verhältnis $\text{NdCl}_3:3\text{Ag}$ folgt $\text{Nd} = 144.268$. Aus dem Verhältnis $\text{NdCl}_3:3\text{AgCl}$ folgt $\text{Nd} = 144.272$. Eine kleine Korrektion erhöht den Wert auf 144.275. Der abgerundete Wert 144.3, der in unserer Tabelle enthalten war, kann ganz wohl beibehalten werden.

16. **Erbium.** Aus Analysen und Synthesen des Sulfats von »Neo-erbium« findet Hofmann⁶⁾ $\text{Er} = 167.68$. Die Zahl kann abgerundet werden auf 167.7.

17. **Argon.** Bestimmungen der Dichte des Argons von Fischer und Froboese⁷⁾ ergeben einen mittleren Wert von 19.95. Daraus folgt $A = 39.90$.

18. **Niton.** Gray und Ramsay⁸⁾ haben mittels der Mikrowage die Dichtigkeit der gasförmigen Emanation aus Radium bestimmt, welche sie Niton genannt haben. Als Mittelwert erhalten sie $\text{Nt} = 223$, aber sie ziehen den Wert 222.4 vor. Das Gas gehört der Argongruppe zu und scheint Anspruch darauf zu haben, in die Tabelle aufgenommen zu werden.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 319. ²⁾ Loc. cit. S. 337.

³⁾ C. r. **152**, 711 u. 1179. ⁴⁾ Z. a. Ch. **67**, 398.

⁵⁾ Proc. Amer. Acad. **46**, 215. ⁶⁾ B. **43**, 2635 [1910].

⁷⁾ B. **44**, 92 [1911]. ⁸⁾ Proc. Roy. Soc. **84 A**, 536.

1912.

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107.88	N	Stickstoff	14.01
Al	Aluminium	27.1	Na	Natrium	23.00
Ar	Argon	39.88	Nb	Niobium	93.5
As	Arsen	74.96	Nd	Neodymium	144.3
Au	Gold	197.2	Ne	Neon	20.2
B	Bor	11.0	Ni	Nickel	58.68
Ba	Barium	137.37	Nt	Niton*	222.4
Be	Beryllium	9.1	O	Sauerstoff	16.000
Bi	Wismut	208.0	Os	Osmium	190.9
Br	Brom	79.92	P	Phosphor	31.04
C	Kohlenstoff	12.00	Pb	Blei	207.10
Ca	Calcium*	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.40	Pr	Praseodym	140.6
Ce	Cerium	140.25	Pt	Platin	195.2
Cl	Chlor	35.46	Ra	Radium	226.4
Co	Kobalt	58.97	Rb	Rubidium	85.45
Cr	Chrom	52.0	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Caesium	132.81	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	120.2
Er	Erbium*	167.7	Sc	Scandium	44.1
Eu	Europium	152.0	Se	Selen	79.2
F	Fluor	19.0	Si	Silicium	28.3
Fe	Eisen*	55.84	Sm	Samarium	150.4
Ga	Gallium	69.9	Sn	Zinn	119.0
Gd	Gadolinium	157.3	Sr	Strontium	87.63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantal*	181.5
H	Wasserstoff	1.008	Tb	Terbium	159.2
He	Helium	3.99	Te	Tellur	127.5
Hg	Quecksilber*	200.6	Th	Thor	232.4
In	Indium	114.8	Ti	Titan	48.1
Ir	Iridium	193.1	Tl	Thallium	204.0
J	Jod	126.92	Tu	Thulium	168.5
K	Kalium	39.10	U	Uran	238.5
Kr	Krypton	82.9	V	Vanadium*	51.0
La	Lanthan	139.0	W	Wolfram	184.0
Li	Lithium	6.94	X	Xenon	130.2
Lu	Lutetium	174.0	Y	Yttrium	89.0
Mg	Magnesium	24.32	Yb	Ytterbium	172.0
Mn	Mangan	54.93	Zn	Zink	65.37
Mo	Molybdän	96.0	Zr	Zirkonium	90.6

Auf S. 4 geben wir die Atomgewichtstabelle für 1912. Entsprechend einer Anregung, die von deutscher Seite ausgegangen ist, haben wir die geänderten Werte durch ein Sternchen hervorgehoben. Die Änderungen sind gering an Zahl, und nur in zwei Fällen sind sie einigermaßen beträchtlich.

2. Max Planck: Über neuere thermodynamische Theorien. (Nernstsches Wärmetheorem und Quanten-Hypothese.)

(Vortrag, gehalten am 16. Dezember 1911 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin.)

Meine Herren! Wenn ich, der freundlichen Einladung Ihres verehrlichen Vorstandes Folge leistend, den Versuch mache, vor Ihnen eine Reihe von Gedanken zu entwickeln, welche für die neueren Fortschritte der Thermodynamik von charakteristischer Bedeutung sind, so muß ich vor allem um die Erlaubnis bitten, Ihnen in Kürze einige Hauptmerkmale des bisherigen Entwicklungsganges der Thermodynamik zu schildern, und zwar selbst auf die Gefahr hin, vielfach Bekanntes unnötig zu wiederholen. Denn nur so wird es mir möglich werden, die Punkte deutlicher zu bezeichnen, an denen die neuere Forschung angeknüpft hat, und das neu Erreichte dem schon seit lange Bekannten in sachlich angemessener Weise gegenüber zu stellen.

Versucht man, einen Überblick zu gewinnen über die bisherigen Leistungen der Thermodynamik, so verfährt man jedenfalls am besten, wenn man scharf unterscheidet zwischen zwei von einander getrennten Methoden der Forschung. Die eine stützt sich einzig und allein auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, unter Verzichtleistung auf den Gebrauch irgend welcher spezielleren Hypothesen über die Natur der Wärme, die andere sucht gerade von dem spezielleren Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus, auf Grund passender atomistischer Vorstellungen, einen tieferen Einblick in die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen. Die Vorzüge und auch die Schwächen jeder einzelnen dieser beiden Methoden, die sich häufig in glücklichster Weise ergänzt haben, sind so oft und gründlich geschildert worden, daß ich auf diesen Punkt hier nicht weiter einzugehen brauche. Bezugnehmend darauf möchte ich im ersten Teile der folgenden Darlegungen mich ausschließlich der erstgenannten Methode bedienen, um erst im zweiten Teil auf die atomistische Bedeutung der neueren Theorien, soweit dies zurzeit angängig erscheint, einzugehen.

I.

Von den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, welche unter diesem Namen zuerst von Clausius in die Thermodynamik eingeführt worden sind, spricht der erste das Prinzip der Erhaltung der Energie aus. Dieser Satz erscheint heutzutage so gesichert und seine Allgemeingültigkeit so selbstverständlich, daß man sogar hier und da die Meinung zu hören bekommt, das Energieprinzip stelle im Grunde gar keinen Erfahrungssatz vor, sondern vielmehr nur eine Art Definition, mit der sich schließlich jede zukünftige Erfahrungstatsache in Übereinstimmung bringen lassen müßte, wenn sie nur passend interpretiert würde.

Vom praktisch-naturwissenschaftlichen Standpunkte aus mag vielleicht manchem die Frage nach der Berechtigung dieser Auffassung etwas subtil und müßig erscheinen, aber trotzdem muß ich Sie bitten, auf ihre Besprechung etwas eingehen zu dürfen, weil wir später an diesen Punkt anknüpfen müssen. Es ist übrigens nicht lange her, daß durch einen besonderen Anlaß gerade hierüber eine lebhaftere Diskussion angeregt wurde — damals, als es sich um die energetische Deutung der beständigen beträchtlichen Wärmeabgabe der Radiumverbindungen handelte. Da konnte man in sonst sehr beachtenswerten naturwissenschaftlichen Aufsätzen lesen, mit den so überraschenden neuen Entdeckungen sei nun nebst manchen anderen, bisher allgemein angenommenen Theorien auch das Energieprinzip ernstlich in Frage gestellt. Später, als sich das Energieprinzip dennoch siegreich behauptete, hieß es dann, das sei auch gar nicht verwunderlich, und zwar deshalb, weil das Energieprinzip überhaupt nur eine formalistische Bedeutung besitze und sich daher schließlich jeder Tatsache anpassen ließe. Man brauche nur, wenn einmal das Prinzip in seiner bisherigen Form versage, eine passende neue Energieform, etwa potenzieller Natur, einzuführen, und alles wäre wieder in Ordnung.

Wie steht es nun mit diesen Ansichten? Wenn wir das Energieprinzip sachgemäß zu formulieren suchen, so finden wir sicherlich allgemeine Zustimmung, wenn wir sagen, daß in einem Körpersystem, das gegen alle äußeren Einwirkungen abgeschlossen ist, die Energie konstant bleibt:

$$\Delta U = 0,$$

wobei U die Energie des Systems bedeutet, und das Zeichen Δ sich auf die Differenz ihrer Werte in zwei endlich von einander verschiedenen Zuständen des Systems bezieht.

Aber diese Gleichung besitzt natürlich erst dann einen brauchbaren Sinn, wenn man in der Lage ist, den Wert der Energie U in einem bestimmten Zustand des Systems auch wirklich anzugeben, und

insofern ist sie in der vorliegenden Form noch unzureichend. Denn wenn man z. B. fragen würde: Wie groß ist denn die Energie von 1 g Wasser bei 0°?, so würde wohl mancher wegen der richtigen Antwort in Verlegenheit sein. Aus dem einfachen Grunde, weil diese Frage thermodynamisch gar keinen bestimmten Sinn hat. In der Tat: Wir messen ja in der Natur niemals Energien, sondern stets nur Energiedifferenzen, und zwar ist die Änderung, welche die Energie eines Systems von Körpern bei irgend einem natürlichen Vorgange erleidet, gleich der Summe aller von außen gegen das System geleisteten Arbeiten A und aller von außen dem System zugeführten, in einer passenden Einheit gemessenen Wärmemengen Q :

$$\Delta U = \Sigma A + \Sigma Q. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Diese Gleichung bildet zugleich eine Verallgemeinerung der oben aufgestellten Formulierung des Energieprinzips, da sie für den Fall, daß das System keinerlei äußeren Einwirkungen unterliegt ($A = 0$, $Q = 0$), in dieselbe übergeht.

Hiernach könnte es nun in der Tat scheinen, als ob diejenigen im Rechte wären, welche behaupten, das Energieprinzip sei im Grunde nur eine Definition, da doch die letzte Gleichung scheinbar nichts weiter lehrt als die Messung einer Energieänderung. Aber wer so spricht, der verkennet den wesentlichen Inhalt der Gleichung. Dieselbe enthält in der Tat viel mehr als eine Vorschrift zur Messung der Energie. Denn wenn die linke Gleichungsseite: die Energiedifferenz ΔU , auf zwei bestimmte Zustände des betrachteten Körpersystems bezogen wird, wodurch ihr Wert vollkommen bestimmt ist, so bezieht sich die rechte Gleichungsseite: das mechanische Äquivalent der äußeren Wirkungen $\Sigma A + \Sigma Q$, auf irgend einen beliebigen Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand, und für jeden dieser Übergänge beansprucht die Gleichung Gültigkeit. Wird also ein Körpersystem aus einem bestimmten Zustand in einen anderen bestimmten Zustand auf zwei verschiedenen Wegen gebracht, so ist das mechanische Äquivalent der äußeren Wirkungen in beiden Fällen das nämliche. Mit anderen Worten: das Energieprinzip, angewendet auf den Übergang eines Körpersystems aus einem bestimmten Zustand in einen anderen, besteht nicht darin, daß die Energieänderung gleich ist der Summe von äußerer Arbeit und äußerer Wärme, sondern darin, daß die Summe von äußerer Arbeit und Wärme unabhängig ist von der Art des Überganges.

Hieraus erhellt unmittelbar, daß das Energieprinzip keineswegs eine bloße Definition ist, sondern daß es eine Behauptung enthält, deren Richtigkeit sich in unzähligen Fällen durch Messungen bestätigen oder widerlegen läßt, und zwar immer, aber auch nur dann,

wenn ein Körpersystem auf verschiedenen Wegen aus einem Zustand in einen anderen übergeführt werden kann.

So z. B. kann man die Temperatur einer Flüssigkeit auf zwei verschiedene Arten steigern: entweder direkt durch Zuleitung einer gewissen Anzahl Calorien oder ausschließlich durch Reibung, wie bei den berühmten Versuchen von Joule mit den rotierenden Schaufelrädern. Im ersten Fall (1) ist die zugeführte Arbeit $A_1 = 0$ und Q_1 ist die zugeleitete Wärmemenge. Im zweiten Fall (2) ist die zugeführte Arbeit A_2 gleich der durch Reibung verloren gegangenen mechanischen Arbeit, und die zugeführte Wärme Q_2 ist $= 0$. Das Energieprinzip verlangt, daß die Differenz der Energie der Flüssigkeit im erwärmten und im ursprünglichen Zustand:

$$\Delta U = A_1 + Q_1 = A_2 + Q_2,$$

also in unserem Falle

$$Q_1 = A_2$$

ist, und diese Überlegung hat bekanntlich Joule zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents geführt. Dabei kommt es offenbar durchaus nicht darauf an, welche Vorstellung man sich über das Wesen der Wärme oder über den Vorgang der Wärmeerzeugung durch Reibung im einzelnen macht, sondern einzig und allein darauf, daß der durch Reibung in der Flüssigkeit hervorgebrachte Zustand genau der nämliche ist, wie der durch Zuleitung von Wärme hervorgebrachte Zustand. Würde bei Variierungen des Versuches mittels Verwendung verschiedener Flüssigkeiten, Reibungsvorrichtungen, Temperaturen, in einem einzigen Falle ein abweichender Wert des mechanischen Wärmeäquivalents konstatiert werden, was doch von vornherein durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt, so wäre damit das Energieprinzip durchbrochen, und keine Interpretation, keine Anpassung, keine nachträgliche Ergänzung könnte es mehr retten. Dem angeführten Beispiel lassen sich natürlich unzählige andere an die Seite stellen.

Eine besonders einfache und wichtige Form gewinnt die Energiegleichung, wenn die beiden Zustände, auf welche sich die Energiedifferenz ΔU bezieht, mit einander identisch gewählt werden; denn dann wird $\Delta U = 0$, und die Energiegleichung besagt, daß bei einer Umwandlung, die das betrachtete Körpersystem in seinen ursprünglichen Zustand zurückbringt, also bei einem sogenannten Kreisprozeß, die Gesamtsumme der von außen zugeführten Arbeit und Wärme gleich Null ist.

Werfen wir von hier wieder einen Blick zurück auf die oben erwähnte spontane Wärmeentwicklung radioaktiver Substanzen, so erkennen wir, daß die Gültigkeit des Energieprinzips sich sehr wohl

auch bei diesen eigentümlichen Vorgängen prüfen ließe, aber nur dann, wenn es entweder gelänge, eine radioaktive Substanz in einen früheren Zustand zurückzubringen, oder wenn es gelänge, die Substanz auf zwei verschiedene Arten aus einem in einen anderen Zustand zu bringen. Das erste ist allerdings wohl für immer aussichtslos, aber betreffs des zweiten scheint es mir doch ganz gut denkbar, daß man einmal dahin gelangte, den Verlauf radioaktiver Vorgänge durch äußere Mittel in gewisser Weise zu beeinflussen, obwohl zugegeben werden muß, daß von den auf dieses prinzipiell höchst bedeutungsvolle Ziel gerichteten Versuchen bis jetzt keiner von Erfolg gekrönt wurde.

Wie aus der allgemeinen Formulierung der Energiegleichung ersichtlich, bieten sich in der Regel viele verschiedene Wege, die Energie eines Körpersystems zu berechnen, und alle verschiedenen Wege müssen zu einem und demselben Resultat führen. Aber wie man auch die Behandlung und die Methoden variieren mag, stets erhält man nur Energiedifferenzen, niemals den Betrag der Energie selber. Daher sagt man gewöhnlich, daß in dem Werte der Energie stets noch eine additive Konstante unbestimmt bleibt. Die Größe dieser Konstanten ist für die thermodynamischen Erscheinungen gänzlich belanglos. Man muß zugeben, daß diese Unbestimmtheit, welche dem Werte der physikalisch und chemisch so ungeheuer wichtigen Größe anhaftet, etwas Unbefriedigendes hat, und es gibt wissenschaftliche Puristen, welche aus diesem Grunde niemals von der Energie selber, sondern stets nur von Energie-Umwandlungen sprechen wollen. Sie lehnen es prinzipiell ab, die Energie als eine Eigenschaft der Körper selber anzusehen, indem sie sich darauf berufen, daß man die Energie eines Körpers immer nur durch äußere Einwirkungen auf den Körper mißt und daher ihre Bedeutung jedenfalls außerhalb des Körpers suchen müsse. Aber dieser Standpunkt ist, so berechtigt er zunächst erscheinen muß, dennoch unfruchtbar; er führt, konsequent angewendet, nicht zu neuen Ausblicken, sondern nur zu einer sehr unbequemen Komplizierung der Betrachtungsweise und der Rechnungen, ohne dabei irgend einen Vorteil zu gewähren. Daher empfiehlt es sich zweifellos, wenn nicht aus anderen, so wenigstens aus praktischen Gründen, direkt mit den Energien der Körper selber zu rechnen, und die unbestimmte additive Konstante einstweilen mit in Kauf zu nehmen, da man doch sicher sein kann, daß bei der Berechnung von meßbaren Wärmetönungen oder Arbeitsleistungen die den Energien der beteiligten Körper noch anhaftenden unbestimmten Konstanten sich durch Subtraktion gegenseitig fortheben.

Jedoch darf ich der Vollständigkeit halber nicht unterlassen, hier zu erwähnen, daß die solcherweise in der Definition der Energie

von der Thermodynamik noch gelassene Lücke neuerdings von ganz anderer Seite her ausgefüllt worden ist. Nach dem modernen Lorentz-Einsteinschen Prinzip der Relativität ist nämlich der absolute Betrag der Energie eines ruhenden Körpers, wenn der äußere Druck zu vernachlässigen ist, im mechanischen Maße gleich dem Produkte seiner Masse in das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum — eine ungeheuer große Zahl, die sich aber in der Thermodynamik nirgends geltend macht und daher auch bis heute noch keine praktische Bedeutung gewonnen hat.

Wenn ich bei den Bemerkungen über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik etwas ausführlich geworden bin, so geschah dies mit in der Absicht, die Besprechung des zweiten Hauptsatzes dadurch zu vereinfachen. Denn gerade diejenigen Überlegungen, auf die ich bisher besonderes Gewicht gelegt habe, lassen sich ohne weiteres auf den zweiten Hauptsatz übertragen.

Den Kern des zweiten Hauptsatzes bildet, wie bekannt, der Erfahrungssatz, daß, kurz gesagt, die Welt in stetem Fortschreiten begriffen ist, d. h. daß ihre vollständige Rückkehr in einen früher einmal eingenommenen Zustand unmöglich ist. Daher läßt sich kein einziger natürlicher Prozeß vollständig rückgängig machen. Die mathematische Formulierung dieses Satzes wird dadurch ermöglicht, daß für jedes System von Körpern eine durch den jeweiligen Zustand des Systems bestimmte Größe angegeben werden kann, welche die Eigentümlichkeit besitzt, bei allen physikalischen und chemischen Änderungen, die sich in dem System abspielen können, wenn dasselbe gegen alle äußeren Einwirkungen abgeschlossen ist, sich immer einseitig zu ändern, nämlich immer zu wachsen, niemals abzunehmen. Diese Größe, welche mithin, ebenso wie die Energie, als eine gewisse, ganz bestimmte Eigenschaft des betreffenden Körpersystems anzusehen ist, hat Clausius die Entropie S des Systems genannt, und die allgemeine Formulierung des zweiten Hauptsatzes lautet daher für eine beliebige Zustandsänderung eines nach außen abgeschlossenen Körpersystems:

$$\Delta S > 0,$$

wobei ΔS die Differenz der Werte der Entropie im späteren und im früheren Zustand bezeichnet. Durch diese Ungleichung ist die Einseitigkeit alles Naturgeschehens verbürgt; sie erschöpft aber auch den ganzen Inhalt des zweiten Hauptsatzes, denn über den Betrag der Vermehrung der Entropie liefert sie keinen Aufschluß. Nur in dem idealen Grenzfall der reversiblen Prozesse, auf den wir uns im folgenden allein beschränken wollen, reduziert sich die Ungleichung auf die Gleichung

$$\Delta S = 0,$$

und es folgt aus der letzten Entropiegleichung (2) mit Benutzung der Energiegleichung (1):

$$\int U - T \cdot \int S = \Sigma A.$$

Setzt man also zur Abkürzung die Größe

$$U - TS = F,$$

so kann man schreiben:

$$\int F = \Sigma A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Bei isothermen reversiblen Prozessen gilt also von der geleisteten äußeren Arbeit ΣA das nämliche, was bei beliebigen Prozessen für die Summe von äußerer Arbeit und Wärme $\Sigma A + \Sigma Q$ gilt: sie ist unabhängig von dem Wege, auf welchem die Überführung vorgenommen wird, und zwar ist sie gleich der Differenz der Werte, welche die Größe F am Ende und am Anfang des Prozesses besitzt. Diese Größe F hat daher bei den genannten Prozessen für die äußere, frei verwandelbare Arbeit ganz dieselbe Bedeutung, wie im allgemeinen Fall die Energie U für die Summe von äußerer Arbeit und Wärme, weshalb sie auch nach Helmholtz die »freie Energie« genannt wird, im Gegensatz zur gesamten Energie U . Speziell für Kreisprozesse ist $\int F = 0$, also $\Sigma A = 0$.

Nehmen wir schließlich noch an, daß der reversible Prozeß nicht nur isotherm, sondern auch isobar, d. h. bei konstantem Druck p verlauft, so läßt sich die äußere Arbeit unmittelbar angeben:

$$\Sigma A = -p \cdot \int V,$$

wobei $\int V$ die durch den Prozeß bewirkte Volumenänderung des betrachteten Körpersystems bezeichnet. Dann haben wir:

$$\int U - T \cdot \int S + p \cdot \int V = 0,$$

oder

$$\int (U - TS + pV) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

welche Gleichung besagt, daß bei reversiblen isotherm-isobaren Zustandsänderungen die Größe

$$U - TS + pV = P$$

sich gar nicht ändert, d. h. konstant bleibt.

Das Anwendungsgebiet dieses einfachen Satzes erstreckt sich insbesondere auf die Fälle der Aggregatzustandsänderung: Verdampfung, Schmelzung, Sublimation, oder auch Umwandlung einer Substanz in eine allotrope Modifikation, insofern die Umwandlung reversibel, isotherm und isobar erfolgt. Wir können den Satz auch so ausdrücken, daß bei zwei koexistierenden Phasen eines bestimmten Stoffes die Größe P , die gewöhnlich als thermodynamisches Potenzial bezeichnet wird, auf eine bestimmte Masse bezogen, in beiden Phasen den nämlichen Wert besitzt. Sobald der Ausdruck von P bekannt ist, läßt

sich mithin die Bedingung des Gleichgewichts zweier an einander grenzenden Phasen angeben, und damit die wichtigste unter allen Fragen der Phasenlehre beantworten.

Nun enthält der Ausdruck von P , wie man sieht, die Größen U und S , und da in diesen je eine additive Konstante unbestimmt ist, so bleiben in dem Wert von P zwei Glieder unbestimmt; die klassische Thermodynamik kennt kein Mittel, diese Lücke allgemein auszufüllen. Nicht als ob dadurch die Bedeutung des thermodynamischen Potentials illusorisch würde. Denn eine Konstante, auch wenn ihre Größe völlig unbestimmt ist, hat natürlich wichtige Eigenschaften vor einer Variablen voraus. Aber wir sehen doch, daß die Frage nach dem Gleichgewicht koexistierender Phasen durch die klassische Thermodynamik insofern nicht vollständig beantwortet wird, als es ihr nicht möglich ist, das Gesetz für das Gleichgewicht durch eine Bedingungsgleichung auszudrücken, in welcher nur solche Größen vorkommen, die sich auf meßbare Eigenschaften der einzelnen Phasen beziehen. —

Dieses war der Stand der Theorie, als vor nunmehr gerade sechs Jahren W. Nernst mit einer neuen und überraschenden Hypothese hervortrat, deren Bedeutung, kurz zusammengefaßt, darin besteht, daß sie die von der klassischen Thermodynamik in dem Ausdruck der Entropie S noch unbestimmt gelassene additive Konstante auf eine sehr einfache Weise ganz allgemein festlegt.

Um die Fruchtbarkeit dieses Nernstschen Wärmetheorems in ihrem vollen Umfange würdigen zu können, halte ich es für das beste, seinen Inhalt gleich in derjenigen Fassung auszusprechen, die nach meiner Meinung die weitgehendste und zugleich die einfachste ist. Dieselbe besagt, daß die Entropie eines kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) chemisch einheitlichen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur den Wert Null besitzt.

Auf den ersten Anblick sieht dieser Satz auch wieder wie eine Definition aus; denn da es doch in der Thermodynamik immer nur auf Differenzen der Entropie ankommt, so scheint die allgemeine Fixierung der additiven Konstanten für die Messungen belanglos zu sein. Aber diese Vermutung erweist sich schon deshalb als unzutreffend, weil ein kondensierter Stoff in verschiedenen Modifikationen oder Aggregatzuständen auftreten kann, und man von vornherein durchaus nichts darüber weiß, ob seine Entropie beim Nullpunkt der absoluten Temperatur unabhängig ist von der Modifikation und vom Aggregatzustand, wie es das Nernstsche Wärmetheorem verlangt. Seine Tragweite wird am deutlichsten zum Ausdruck kommen, wenn ich mich nun zur Behandlung einiger spezieller Beispiele wende, wobei ich zum besseren

Vergleich jedesmal zuerst die aus der klassischen Thermodynamik allein zu ziehenden Folgerungen, sodann die durch das Nernstsche Wärmetheorem gelieferte Ergänzung derselben besprechen werde.

Zur Berechnung der Entropie S eines kondensierten Körpers liefert nach der Gleichung (2) die klassische Thermodynamik die Beziehung:

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT$$

(C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck, die Integration bei konstantem Druck zu vollziehen).

Die obere Grenze des Integrals ist T , die untere wird von der klassischen Thermodynamik unbestimmt gelassen, das Nernstsche Wärmetheorem aber fordert als untere Grenze Null, so daß die Entropie vollständig lautet:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Aus dieser Gleichung folgt vor allem, daß C_p für $T=0$ verschwindet, und damit ergibt sich als erste weitreichende Folgerung, daß die Wärmekapazitäten aller kondensierten Stoffe mit abnehmender Temperatur gegen den Wert Null konvergieren, ein Satz, der noch vor zehn Jahren recht seltsam angemutet hätte, der aber in neuerer Zeit, namentlich durch die Messungen von Nernst und seinen Schülern, in auffallender Weise bestätigt worden ist.

In engem Zusammenhang damit steht der andere allgemeine Satz, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient eines jeden kondensierten Körpers beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet. Wenn dieser Satz auch durch die bisherigen Messungen nicht so zur Evidenz gebracht ist wie der vorige, so sind doch auch jetzt schon gewisse Anzeichen für seine Allgemeingültigkeit vorhanden.

Betrachten wir nun weiter die Aggregatzustandsänderung bzw. die Umwandlung zweier allotroper Modifikationen eines kondensierten Körpers. Für das Gleichgewicht der beiden an einander grenzenden Phasen liefert die klassische Thermodynamik die Beziehung (4), oder, wenn wir die zweite Phase durch Striche bezeichnen:

$$U' - U - T(S' - S) + p(V' - V) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Hier ist $U' - U + p(V' - V)$ gleich der Umwandlungswärme r . Wir erhalten also als Bedingung des Gleichgewichts der beiden Phasen mit Benutzung von (5):

$$r - T \cdot \int_0^T \frac{C_p' - C_p}{T} dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Wenn die Umwandlungswärme r und die spezifischen Wärmen C_p' und C_p in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind, so läßt sich hieraus die Schmelztemperatur bzw. die Umwandlungstemperatur des Körpers berechnen. Die klassische Thermodynamik allein vermag dies nicht zu leisten; denn sie läßt die untere Grenze des Integrals unbestimmt.

So z. B. ist für die Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel nach den Messungen von Broensted, in Calorien annähernd:

$$r = 1.57 + 1.15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

und

$$C_p' - C_p = \frac{\partial r}{\partial T} = 2.3 \cdot 10^{-5} \cdot T.$$

Daraus folgt nach (7) für die Umwandlungstemperatur

$$T = 369.5,$$

während die direkte Messung 368.4 ergab.

Für ein chemisch einheitliches Gas im idealen Zustande liefert die klassische Thermodynamik als Ausdruck der Entropie:

$$S = n(C_p \ln T - R \ln p + k) \dots (8),$$

wobei n die Molzahl, p den Druck, C_p die Molwärme bei konstantem Druck, R die absolute Gaskonstante und k eine unbestimmt bleibende Konstante bedeutet. Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur ist die Entropie offenbar nicht Null, sondern negativ unendlich.

Das Nernstsche Wärmetheorem präzisiert diesen Ausdruck noch weiter dahin, daß die Konstante k einen ganz bestimmten meßbaren Wert besitzt, der für alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gases charakteristisch ist und daher als die chemische Konstante des Gases bezeichnet werden kann.

Zur Berechnung von k eignet sich in der Regel am besten die Messung der Dampfspannung. Für das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf liefert nämlich die Gleichung (6), in Verbindung mit (5) und (8), wenn die Molwärme C_p' sich auf den dampfförmigen Aggregatzustand bezieht:

$$\frac{r}{T} - C_p' \ln T + R \ln p - k + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0.$$

Diese Gleichung ergibt für jede Flüssigkeit die Spannung ihres gesättigten Dampfes p als Funktion der Temperatur T , insoweit der Dampf als ideales Gas behandelt werden darf. Sie ist schon durch zahlreiche Messungen bestätigt worden und hat zur mehr oder minder angenäherten Berechnung der Konstanten k für eine Reihe von Gasen und Dämpfen geführt. Doch über alles dieses wird uns hoffentlich Hr. Kollege Nernst selber hier vollständigeren Bericht erteilen.

Das Nernstsche Wärmetheorem scheint aber nicht nur für chemisch einheitliche Stoffe, sondern auch für Mischungen und Lösungen weittragende Bedeutung zu besitzen. Allerdings ist die Entropie einer Lösung, auch einer kondensierten, beim Nullpunkt der absoluten Temperatur nicht Null, sondern in bestimmter Weise von den Konzentrationen der gelösten Stoffe abhängig, aber deshalb bleibt doch der Satz bestehen, daß sowohl die Wärmekapazität als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient einer jeden kondensierten Lösung beim Nullpunkt der absoluten Temperatur verschwindet, in Übereinstimmung mit den bisher vorliegenden Erfahrungen.

Zum Nachweis weiterer Anwendungen möchte ich einige Beispiele herausgreifen. Für das chemische Gleichgewicht verschiedener auf einander reagierender Molekülgruppen innerhalb einer Lösung liefert bekanntlich die klassische Thermodynamik die Bedingung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \dots}{C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} C_3'^{\nu_3'} \dots} = K,$$

wobei die Konzentrationen C den bei der Reaktion entstehenden, die Konzentrationen C' den bei der Reaktion verschwindenden Molekülgruppen entsprechen, während die Größen ν die Zahlen der an der Reaktion beteiligten Moleküle bedeuten. Die Größe K ist unabhängig von den Konzentrationen und durch die Temperatur und den Druck bestimmt.

Über den absoluten Wert von K vermag die klassische Thermodynamik nichts auszusagen, nur ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck läßt sich angeben. So gilt für die Abhängigkeit von der Temperatur die bekannte van't Hoff'sche Beziehung:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2}.$$

Das Nernstsche Wärmetheorem aber geht weiter. Für den Fall, daß die Lösung kondensiert ist, gilt nämlich direkt:

$$R \cdot \ln K = \int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{r}{T},$$

so daß es nur der Messung der Wärmetönung r bei verschiedenen Temperaturen bedarf, um das Gesetz des chemischen Gleichgewichts vollständig zu bestimmen. Wenn die Lösung dagegen gasförmig ist, gehen in den Ausdruck von K noch die chemischen Konstanten k der gasförmigen Molekülgruppen und der Druck p ein.

Besonders einfach wird der Fall für $r=0$, d. h. für eine thermo-neutrale Reaktion. Hierfür besagt die klassische Thermodynamik nur, daß die Gleichgewichtskonstante K unabhängig ist von der Temperatur,

ihre absolute Größe läßt sie gänzlich unbestimmt. Das Nernstsche Wärmetheorem aber verlangt, wie man sieht, daß für eine kondensierte Lösung $K = 1$ ist.

Der Fall der Thermoneutralität findet sich in aller Strenge wirklich beim Übergang eines Körpers in eine enantiomorphe Form, z. B. bei der Umwandlung einer optisch-aktiven Molekülgattung in ihre Antipode. Daher befindet sich eine gegenseitige Lösung der beiden entgegengesetzt aktiven Verbindungen nur dann im stabilen Gleichgewicht, wenn sie ein racemisches, optisch-inaktives Gemisch bildet — eine Folgerung, welche bestätigt wird durch die Erfahrung, daß optisch-aktive Verbindungen sich bei Erwärmung häufig von selbst in das Racemat verwandeln. Daß dies nicht in allen Fällen und nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, ist als eine der vielen in der Thermodynamik bekannten Verzögerungserscheinungen aufzufassen. Andere Umwandlungen, die wenigstens angenähert den Charakter der Thermoneutralität besitzen, sind von J. H. van't Hoff in seiner letzten, der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeit, den Studien über synthetische Fermentwirkung, untersucht, und auch bei ihnen die Beziehung $K = 1$ geprüft und bestätigt gefunden worden.

So stellt sich uns, alles in allem, das Nernstsche Wärmetheorem, indem es den absoluten Wert der Entropie festlegt, als eine prinzipielle Ergänzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik dar, welche in jedem einzelnen vorliegenden Falle eine exakte Formulierung und daher auch eine exakte Prüfung gestattet. Wie den beiden Hauptsätzen, so würde auch ihm eine einzige Ausnahme seinen Rang nehmen, und eben darauf beruht seine eminente Bedeutung für die Thermodynamik.

Man könnte hier mit gewissem Recht die Frage aufwerfen, warum denn nicht, was für den zweiten Hauptsatz gilt, auch für den ersten zutrifft, d. h. warum nicht auch die Festlegung des absoluten Wertes der Energie, wie sie gemäß einer oben von mir gemachten Bemerkung durch das Prinzip der Relativität erfolgt, von ähnlichen weittragenden Folgen für die Thermodynamik begleitet ist. In der Tat: wenn sich die Energie eines jeden Stoffes einzeln nach ihrem absoluten Betrage messen läßt, so berechnet sich daraus unmittelbar durch Subtraktion die Wärmetönung bei der Reaktion irgend zweier Stoffe. Das ist gewiß unbestreitbar; aber leider entspricht der prinzipiellen Bedeutung dieses Satzes nicht die praktische. Denn um die Methode thermodynamisch verwerten zu können, müßte man die träge Masse eines Stoffes bis auf ein Milliontel mg genau messen können. Dann müßte sich allerdings ergeben, daß z. B. Wasserdampf eine merklich kleinere

Masse besitzt als Knallgas bei derselben Temperatur. — Man soll nie behaupten, daß etwas, was logisch zulässig ist, für alle Zeiten außer dem Bereich der Möglichkeit liegt, aber vorläufig dient uns diese Überlegung doch nur als ein weiterer Beleg dafür, daß der Wert eines Satzes nicht nur von seiner Richtigkeit, sondern auch von seiner Fruchtbarkeit abhängt.

II.

Welches ist nun aber der eigentliche, tiefere physikalisch-chemische Sinn des Nernstschen Wärmetheorems? Es ist wohl heute nicht mehr nötig, am allerwenigsten vor einer Versammlung von Chemikern, des weiteren auszuführen, daß die Frage nach der atomistischen Bedeutung eines solchen fundamentalen Satzes eine berechtigte und notwendige ist; und zwar nicht nur, weil sie größere Anschaulichkeit verspricht, sondern hauptsächlich, weil sie allein dazu verhelfen kann, in dem bunten Wechselspiel der Erscheinungen Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge aufzudecken, die von der reinen Thermodynamik überhaupt nicht berührt werden. Freilich gerät man hier gleich von vornherein in ein neues, fremdes Land der Hypothesen, und wenn ich nun den Versuch mache, Sie hier auf einen gangbaren Weg zu geleiten, so muß ich hier gleich von vornherein bekennen, daß die merkwürdigen und verlockenden Ausblicke, die uns die Verfolgung dieses Weges bieten wird, noch sehr der weiteren Klärung im einzelnen bedürfen. Um so wichtiger erscheint es, noch einmal hervorzuheben, daß die Frage nach der Gültigkeit des Nernstschen Wärmetheorems von den atomistischen Hypothesen ganz unabhängig behandelt und beantwortet werden kann. Denn dazu reicht die oben besprochene, rein thermodynamische Theorie vollkommen aus.

Da das Nernstsche Wärmetheorem ein Entropiesatz ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß seine atomistische Bedeutung nur im Zusammenhang mit der atomistischen Bedeutung der Entropie, d. h. mit der atomistischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, zu verstehen ist. Und ebensowenig kann es seit den grundlegenden Arbeiten von L. Boltzmann zweifelhaft sein, daß im Lichte der Atomistik der zweite Hauptsatz ein Wahrscheinlichkeitssatz, die Entropie eine Wahrscheinlichkeitsgröße ist. Der thermodynamische Satz: bei jedem irreversiblen Prozeß nimmt die Entropie der beteiligten Körper zu, heißt in atomistische Sprache übersetzt: durch jeden natürlichen Vorgang werden die daran beteiligten Körper in einen Zustand von größerer Wahrscheinlichkeit übergeführt. Demnach ist die Entropie einfach als ein allgemeines Maß für die Wahrscheinlichkeit zu betrachten, und in der Tat hat Boltzmann gezeigt, wie man die aus der Thermodynamik wohlbekannte Entropie eines Gases ganz un-

abhängig von aller Thermodynamik berechnen kann lediglich durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, d. h. durch Anwendung der elementaren Sätze der Kombinationslehre. Man hat dann nur den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes proportional der Entropie dieses Zustandes zu setzen. Diese einfache Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, als allgemein gültig angenommen, enthält offenbar die vollständige Erklärung des zweiten Hauptsatzes vom Standpunkt der Atomistik.

Für unsere heutigen Zwecke ist nun von besonderem Interesse die in dem Ausdruck der Entropie von der klassischen Thermodynamik noch unbestimmt gelassene additive Konstante. Denn da das Nernstsche Wärmetheorem, wie wir gesehen haben, die absolute Bestimmung dieser Konstanten gestattet, so dürfen wir hoffen, der atomistischen Bedeutung des Nernstschen Wärmetheorems gerecht werden zu können, wenn wir nach der atomistischen Bedeutung dieser Konstanten fragen, d. h. wenn wir in dem atomistischen Bilde, welches nach Boltzmann zur Berechnung der Entropie verwendet wird, denjenigen eigentümlichen Zug ausfindig zu machen suchen, der zu der Unbestimmtheit der additiven Konstanten in dem Ausdruck der Entropie Anlaß gibt.

Zu diesem Zwecke müssen wir auf die Art der Berechnung der Wahrscheinlichkeit etwas näher eingehen. Es handle sich beispielsweise um ein ideales Gas vom Volumen 1 in einem Zustand bestimmter Gesamtenergie, und um die Berechnung der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes. Dieselbe kann man nach Boltzmann auf folgende Weise finden. Man stelle die Gesamtenergie des Gases U durch eine geradlinige Strecke dar und teile diese Strecke in eine sehr große Anzahl gleicher kleiner Abschnitte; jeder dieser Abschnitte bedeutet dann ein sehr kleines Energieintervall, welches sich erstreckt von einem bestimmten zwischen 0 und U liegenden Wert der Energie bis zu einem sehr wenig davon verschiedenen Wert. Dann kann man offenbar jeden beliebigen Zustand der Gasmoleküle illustrieren durch ein Ziffernbild, indem man sich die Moleküle numeriert denkt, und zu jedem Energieintervall die Nummern derjenigen Moleküle notiert, deren Energie in dieses Intervall fällt. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist dann die Anzahl aller verschiedenartigen Ziffernbilder, welche bei der gegebenen Gesamtenergie U des Gases möglich sind, und die Entropie ist proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit.

In dem geschilderten Verfahren ist jeder einzelne Schritt ganz bestimmt vorgeschrieben, mit einer einzigen Ausnahme: es fehlt eine Festsetzung über die Größe der benutzten Energieintervalle. Nun erkennt man aber leicht, daß die so berechnete Größe der Wahr-

scheinlichkeit ganz wesentlich bedingt ist durch die Anzahl dieser kleinen Intervalle, welche als Maß für die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit dienen. Je kleiner diese Elementargebiete gewählt werden, um so größer wird offenbar ihre Anzahl, und um so größer auch die gesuchte Wahrscheinlichkeit. Läßt man also die Größe der Elementargebiete unbestimmt, so bleibt in dem Ausdruck der Wahrscheinlichkeit eine gewisse Proportionalitätskonstante und in dem Ausdruck der Entropie, als dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, eine gewisse additive Konstante unbestimmt.

Hier haben wir also die Antwort auf die gestellte Frage. Die in dem Ausdruck der Entropie von der klassischen Thermodynamik unbestimmt gelassene additive Konstante entspricht, vom atomistischen Standpunkt aus betrachtet, der Unbestimmtheit der für die Berechnung der Entropie benutzten Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit; und da das Nernstsche Wärmetheorem den Wert dieser Konstanten eindeutig festlegt, so ist der physikalische Inhalt des Nernstschen Wärmetheorems, ganz allgemein gesprochen, dieser, daß die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit nicht beliebig klein sind, sondern eine ganz bestimmte, in vielen Fällen direkt angebbare Größe besitzen.

Wenn nun auch in dem geschilderten Gedankengang sich kaum ein angreifbarer Punkt finden lassen dürfte, wofür man überhaupt an dem Boltzmannschen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit festhalten will, so muß man doch sagen, daß das Resultat, zu dem wir hier gelangt sind, für jeden, der sich näher mit dem Studium molekularer Vorgänge beschäftigt, etwas seltsames und äußerst befremdendes hat. Denn für die Abgrenzung ganz bestimmter Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit bieten die bisherigen atomistischen Theorien nicht den geringsten Anhaltspunkt; ja ob einer solchen Abgrenzung überhaupt ein physikalischer Sinn untergelegt werden kann, dürfte auf den ersten Anblick noch recht zweifelhaft, wenn nicht ausgeschlossen erscheinen. Und es wäre wohl sehr die Frage, ob es nicht allzu gewagt ist, auf dem neuen Wege noch weiter vorwärts zu schreiten, wenn nicht merkwürdigerweise von einer anderen Seite her Untersuchungen ganz anderer Art gerade auf den nämlichen Weg führen würden.

Wir sehen hier wieder einmal den in der Geschichte der Wissenschaften nicht selten eintretenden Fall verwirklicht, daß eine neue entwicklungsfähige Idee an verschiedenen, in keiner Verbindung mit einander stehenden Orten fast gleichzeitig emporkeimt, und daß sich ihre Entwicklung eine Zeitlang an den verschiedenen Orten in ganz verschiedenen Formen selbständig vollzieht, bis sich schließlich die

Erkenntnis ihrer Einheit überall Bahn bricht. Ist dann einmal die Verschmelzung vollzogen, so vermögen die verschiedenen Methoden sich gegenseitig ihre Stoßkraft zu leihen und dadurch zugleich ihre eigene Leistungsfähigkeit zu verstärken.

In der Theorie der Wärmestrahlung hatte der krasse Widerspruch, der zwischen der Strahlungsformel der klassischen Dynamik und den Ergebnissen der Messungen besteht, ebenfalls zu der eigentümlichen Folgerung geführt, daß für die strahlende Wärme ganz bestimmte Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit existieren, und der Vergleich mit den Beobachtungen hatte sogar die Größe dieser Elementargebiete, das universelle Wirkungsquantum, mit erheblicher Genauigkeit zu berechnen gelehrt. Selbst wenn man geneigt sein sollte, dieses Zusammentreffen für einen bloßen Zufall zu halten, so mußte es doch wenigstens von Interesse erscheinen, diese auf gänzlich verschiedenen Gebieten gewonnenen Ergebnisse mit einander zu vergleichen. Das ist denn auch geschehen, und zwar mit einem Erfolge, wie man ihn bei der Verschiedenheit der Objekte nicht besser hätte erwarten können.

Zunächst hat sich durch Vergleichung der Strahlungsgesetze mit den Gasgesetzen eine Methode ergeben zur Berechnung der Elementarquantum der Materie und der Elektrizität, die an Genauigkeit mit den feinsten direkten Messungen wetteifert. Sollte auch diese Übereinstimmung nur auf Zufall beruhen? Aber noch mehr. A. Einstein auf der einen, W. Nernst und F. A. Lindemann auf der anderen Seite haben gefunden, daß mit Hilfe des universellen Wirkungsquantums die spezifische Wärme einer ganzen Reihe von festen Körpern, sowohl absolut als auch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet werden kann, falls man den Körpern gewisse molekulare Eigenschwingungen zuschreibt, und die so berechneten Eigenschwingungen stimmen für einige Stoffe, wie NaCl, KCl, KBr, mit den von H. Rubens und H. Hollnagel optisch gemessenen Eigenschwingungen mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit überein.

Angesichts dieser Ergebnisse erscheint es doch wohl kaum mehr gestattet, hier noch von einem Zufall zu sprechen. Aber wie man auch hierüber sonst denken möge, unter allen Umständen erweist es sich jetzt als eine ebenso bedeutungsvolle wie lockende Aufgabe, der Hypothese, daß für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit gewisse ganz bestimmte Elementargebiete existieren — denn dahin möchte ich den eigentlichen Inhalt der sogenannten Quanten-Hypothese zusammenfassen —, weiter auf den Grund zu gehen und nach ihrer tieferen physikalischen Bedeutung zu suchen.

Das ist nun ein außerordentlich schwieriges Problem. Denn so einfach es in vielen Fällen ist, die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit zu berechnen — für Gase hat O. Sackur unlängst eine solche Berechnung ausgeführt —, so verwickelt gestaltet sich die Frage nach ihrem physikalisch-chemischen Ursprung. Man muß nämlich bedenken, daß hier die Aufgabe vorliegt, aus einem lediglich statistischen Gesetz Schlüsse zu ziehen auf das dynamische Gesetz, d. h. auf den Kausalzusammenhang der Einzelvorgänge. Eine Aufgabe von ähnlicher Art wie etwa die, aus der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion auf die zwischen den reagierenden Molekülen wirkenden chemischen Kräfte zu schließen. Naturgemäß bieten sich hier von vornherein eine ganze Reihe von Möglichkeiten dar, und es ist nicht zu verwundern, daß die Ansichten der verschiedenen Forscher darüber heute noch weit auseinandergehen.

Die einfachste, sozusagen naivste Erklärung wäre jedenfalls die, daß die Energie selber eine atomistische Struktur besitzt; dann wäre natürlich die Existenz bestimmter diskreter Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit ohne weiteres erklärt. Aber von der Durchführung einer derartigen Anschauung kann schon deshalb nicht die Rede sein, weil wir uns die kinetische Energie einer geradlinig fortschreitenden Bewegung unmöglich als unstetig veränderlich denken können. Dagegen wird mehrfach die Ansicht vertreten, daß die Energie der elektromagnetischen Wellenstrahlung, oder daß wenigstens die Schwingungsenergie der Elektronen, welche zugleich die Quelle der Wärmestrahlung bildet, atomistisch konstituiert ist, insofern sie stets ein ganzes Vielfaches eines bestimmten Energiequantums ausmachen soll. Zu der letztgenannten Annahme habe ich mich früher selber bekannt, bin aber jetzt davon zurückgekommen, weil ich auch sie noch für zu radikal halte, um mit ihr in allen Fällen auskommen zu können.

Man braucht aber auch gar nicht so weit zu gehen. Die Quanten-Hypothese verlangt nur, daß in den elementaren Gesetzen, welche die atomistischen Kräfte beherrschen, gewisse Diskontinuitäten verborgen liegen, aus denen dann die diskreten Gebiete der Wahrscheinlichkeit resultieren. Über die Natur dieser Diskontinuitäten läßt sich von vornherein nichts sagen; namentlich ist zu beachten, daß die quantenhafte Struktur sich zunächst nicht auf die Energie, sondern auf die Wahrscheinlichkeit bezieht. Von Energiequanten kann man überhaupt nur bei periodischen Vorgängen sprechen. Nach meiner Meinung kann man der Quanten-Hypothese vollkommen Rechnung tragen, wenn man bei einem periodisch schwingenden molekularen Oszillator nur die Emission der Energie quantenhaft, dagegen

die Absorption, wenigstens bei der strahlenden Wärme, als vollkommen stetig verlaufend ansieht. Für nicht-periodische Vorgänge hat kürzlich A. Sommerfeld die Grundzüge einer sehr kühnen und sehr interessanten Quanten-Theorie entworfen, in welcher naturgemäß nur Wirkungsquanten, keine Energiequanten eine Rolle spielen.

Man darf diese schillernde Mannigfaltigkeit der Ansichten nicht zuungunsten der Quanten-Hypothese selber auslegen. Im Gegenteil: gerade wenn nach möglichst vielen Richtungen Umschau gehalten wird, wenn jeder Forscher, unbeirrt durch Einwürfe, die er nicht für stichhaltig ansieht, seinen eigenen Weg weiter verfolgt, auf Gebieten, in denen er selber sich am sichersten fühlt, dürfen wir am ersten hoffen, daß der wahre Charakter der Hypothese sich offenbaren wird. So sind in der Tat nach und nach außer der Wärmestrahlung und der spezifischen Wärme eine große Anzahl weiterer physikalischer Vorgänge in Beziehung zur Quanten-Hypothese gebracht worden: der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen, der lichtelektrische Effekt, die Ionisierungsspannung, die Erzeugung der Röntgen-Strahlen und γ -Strahlen nebst ihrer Umkehrung: der Auslösung sekundärer Kathodenstrahlen durch Röntgen-Strahlen, der elektrische Leitungswiderstand, die thermoelektrischen Kräfte, das Bildungsgesetz der spektralen Serienlinien, die Elektronen-Emission bei chemischen Reaktionen — überall kann man, wenigstens bei einigem guten Willen, dem einstweilen noch sehr geheimnisvollen Walten des universellen Wirkungsquantums auf die Spur kommen. Ja, die merkwürdige, von O. Hahn und seinen Mitarbeitern festgestellte Tatsache, daß eine radioaktive Substanz, wenn sie nur chemisch einheitlich ist, β -Strahlen von ganz bestimmten Geschwindigkeiten aussendet, scheint die Quanten-Emission sozusagen ad oculos zu demonstrieren.

Das meiste bleibt freilich noch zu tun, und mancher scheinbar verheißungsvolle Befund wird wohl noch als taube Blüte vom Baum der Erkenntnis abfallen; aber der Anfang ist gemacht: die Quanten-Hypothese wird nicht mehr aus der Welt verschwinden. Dafür sorgen schon die Gesetze der Wärmestrahlung. Und ich glaube, nicht zu weit zu gehen, wenn ich der Meinung Ausdruck gebe, daß mit dieser Hypothese das Fundament gelegt ist zum Bau einer Theorie, welche dereinst bestimmt sein wird, die Einzelheiten der feinen, schnellen Vorgänge der Molekularwelt mit neuem Licht zu durchdringen.

3. L. Marchlewski: Zur Phylloxanthin-Frage.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1911.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾, welcher dann eine ausführliche Abhandlung²⁾ folgte, habe ich mit Marszałek das Allochlorophyllan beschrieben. Dies ist das erste Säureumwandlungsprodukt des Allochlorophylls. Seine Darstellung gelang, gestützt auf der Beobachtung, daß die beiden Komponenten des Rohchlorophyllans mit Zinkhydroxyd bei Anwesenheit von Kohlensäure ungleich schnell reagieren. Das Allochlorophyllan bildet nur langsam eine Zink-Verbindung. Im unkrystallisierten Zustande analysiert, ergab das Produkt im Durchschnitt 8.31% H, 73.80% C, 6.35% N und 3.05% OCH_3 . Bei der Verseifung ergab es durchschnittlich 31.80% Phytol. Das optische Verhalten der Substanz stimmt mit der Beschreibung überein, welche Tswett³⁾ für sein Chlorophyllan β gegeben hat, nur zeigt es kein Absorptionsband im Orange von den Wellenlängen λ 628—622 μ , welches von Tswett für seine Substanz angegeben wurde.

Das Verhalten des Allochlorophyllans erinnert sehr an das des Phylloxanthins von E. Schunck⁴⁾. Um die Frage der Identität entscheiden zu können, verglich ich die beiden Stoffe direkt mit einander.

Zur Darstellung des Phylloxanthins von Schunck wurde wie folgt verfahren.

Blätterpulver (Brennessel) wurde mit der fünffachen Menge von siedendem 96-prozentigen Alkohol übergossen und nach halbstündigem Rühren bei einem Druck von bis 300 Atmosphären ausgepreßt. Die Lösung, deren Extinktionskoeffizient für Natrium-Licht 23 betrug, wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt (auf 1 l der Chlorophyll-Lösung 15 cem 10-prozentige Salzsäure). Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach der Methode von E. Schunck weitergereinigt. Es wurde also nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, die Chloroform-Lösung stark eingedampft und das Rohchlorophyllan mit Alkohol gefällt.

Die Lösung von je 2 g dieses Chlorophyllans in 2 l Äther wurde unter Kühlung mit $\frac{1}{2}$ l konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde zur Bereitung zweier Substanzen, unter anderen des Phyllocyanins, verwendet, während die ätherische Lösung wiederholt mit geringen Mengen von konzentrierter Salzsäure behandelt wurde, bis die letzte Portion nur noch schwach grün angefärbt wurde. Die ätherische braunrote Lösung des Farbstoffs wurde

¹⁾ B. 44, 1705 [1911].

²⁾ Bio. Z. 35, 413 [1911].

³⁾ Bio. Z. 5, 14 [1907].

⁴⁾ P. R. S. 50, 303 [1891].

sodann mit Wasser gewaschen und vor allem spektroskopisch mit dem Allochlorophyllan von Marchlewski und Malarski verglichen. Es zeigte sich eine vollständige Übereinstimmung. Das zweite Tswettsche¹⁾ Band war nicht vorhanden. Die ätherische Lösung wurde sodann eingedampft, der braune Rückstand in Chloroform gelöst und die sehr konzentrierte Lösung mit Alkohol gefällt. Es wurden rotbraune Flocken erhalten, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol im Vakuum getrocknet wurden. Das erhaltene Produkt zeigte sämtliche Eigenschaften des Allochlorophyllans. Sein Phytol-Gehalt war etwas geringer, er betrug 30.02%. Trotzdem müssen beide Substanzen für in der Hauptsache identisch angesehen werden. Das nach Schuncks Methode dargestellte Produkt verlor einen Teil des Phytols bezw. war von einer geringen Menge seines phytol-freien Abkömmlings begleitet, welcher durch die hydrolysierende Wirkung der konzentrierten Salzsäure gebildet wurde. Die Verseifungsprodukte beider Körper sind identisch. Auch aus dem Schunckschen Phylloxanthin wurde eine schön kristallisierende, rote Lösungen gebende Allochlorophyllansäure erhalten. Die Identität des Allochlorophyllans und Phylloxanthins hört jedoch auf, falls bei der Darstellung des letzteren die Wirkung der konzentrierten Salzsäure von längerer Dauer war. In diesem Falle wird das Phylloxanthin, welches auch durch 24-prozentige Salzsäure der ätherischen Lösung nicht entzogen wird, in stärker basische Produkte umgewandelt, unter welchen in größerer Menge ein in 20-prozentiger Salzsäure lösliches auftritt. Ebenso wird das Allochlorophyllan durch konzentrierte Salzsäure verändert.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Verhältnisse folgt an anderem Orte.

Anhang. Nicht unerwähnt darf ich den Umstand lassen, daß ich neuerdings bei der Untersuchung des Phylloxanthins (aus Brennesseln der Ernte 1911) trotz seiner übereinstimmenden optischen Eigenschaften mit dem Allochlorophyllan bei der Verseifung anstatt des Phytols einen Körper erhalten habe, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und sich schwer in kaltem Alkohol löst. Siedender Alkohol löst ihn auf, und beim Erkalten scheiden sich weiße Flocken ab. Die farbigen Verseifungsprodukte waren mit dem des Allochlorophyllans identisch. Eine Erklärung dieser interessanten Tatsache vermag ich zurzeit nicht zu geben.

Krakau, den 22. Dezember 1911.

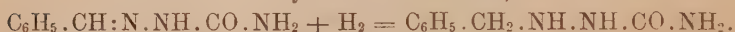
¹⁾ Bio. Z. 5, 14 [1907].

4. S. Kessler und H. Rupe: Die Reduktion der Semicarbazone.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über die Semicarbazid-Semicarbazone machten wir öfters die Beobachtung, daß die gegen verdünnte Säuren recht empfindlichen Semicarbazone durch Alkalien verhältnismäßig schwierig und langsam zerlegt werden. Darauf gründet sich ein von uns gefundenes Reduktionsverfahren, indem sich die Semicarbazone mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung bei etwas erhöhter Temperatur glatt zu Semicarbaziden reduzieren lassen. Allerdings nicht in jedem Falle (siehe die folgende Abhandlung), sondern die Reduzierbarkeit hängt sehr von der Konstitution der Semicarbazone ab: Zimtaldehyd- und Benzalaceton-Semicarbazone ließen sich z. B. nicht in die gewünschten Semicarbazide verwandeln.

Benzyl-semicarbazid,



10 g Benzaldehyd-semicarbazone werden, in einer weithalsigen Pulverflasche in 200 ccm Alkohol von 85 % suspendiert, allmählich mit 5-proz. Amalgam versetzt. Der Hals der Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen; durch die eine Bohrung geht ein Rührer, durch die andere ein weites Rohr, durch welches man die Amalgamstücke eintragen kann und in das ein Kühler oder ein Steigrohr gesteckt wird. Die Flasche steht in einem auf 80° geheizten Wasserbade. Unter gutem Rühren geht das Semicarbazone bald in Lösung; wenn nach etwa 4 Stunden eine Probe auf Zusatz von Wasser und verdünnter Säure keine Fällung mehr gibt, ist die Reduktion beendet.

Man gießt vom Quecksilber ab und destilliert den Alkohol unter vermindertem Drucke nahezu ab; beim Abkühlen, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, erstarrt der Rückstand zu einem Brei des krystallinischen Benzyl-semicarbazides. Oder man verjagt den Alkohol in schwach schwefelsaurer Lösung und fällt im Filtrat durch Alkali die Base. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Benzyl-semicarbazid krystallisiert aus Äthyl- oder Amylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 155°. Ausgenommen in Wasser, Benzol und Toluol, ist es in den meisten Solvenzien leicht löslich. Es zeigt ausgesprochen basischen Charakter und löst sich leicht in verdünnten kalten Säuren; ammoniakalische Silbernitrat- und Gold-

chloridlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen reduziert.

$C_8H_{11}ON_3$. Ber. C 58.18, H 6.66, N 25.45¹⁾.

Gef. » 57.97, » 6.71, » 25.62.

Chlorhydrat. Die Lösung der Base in Amylalkohol wird mit 20-proz. Salzsäure versetzt und öfters durchgeschüttelt; nach einigem Stehen scheidet sich das Salz ab, man löst es in Alkohol und fällt mit Äther. Schöne, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 178—180°.

$C_8H_{12}ON_3Cl$. Ber. Cl 17.59. Gef. 17.16.

Sulfat. Man fügt zu der Lösung der Base in Äthylalkohol Schwefelsäure von 25 %. Es scheiden sich feine Nadelehen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 158° schmelzen.

Das Pikrat bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 161—162°. Das Oxalat schmilzt bei 178—179° (unter Zersetzung). Die Salze sind in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert.

Acetyl-Derivat. 3 g Benzyl-semicarbazid werden unter schwachem Erwärmen in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung erstarrt bald zu einem Magma schöner weißer Blättchen; das Produkt wird nach dem Waschen mit Äther aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 207°. Schwer oder gar nicht löslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.28.

Gef. » 58.19, » 6.49, » 20.21.

Eine Diacetyl-Verbindung ließ sich nicht darstellen.

Benzoyl-Derivat. Da die Benzoylierung nach Schotten-Baumann nicht ausführbar war, so wurde sie mit gutem Erfolge mit Benzoesäureanhydrid vorgenommen. Man trägt die Base in überschüssiges, geschmolzenes Benzoesäureanhydrid ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Zuerst findet Lösung statt, bald aber beginnt die Abscheidung des neuen Körpers. Man läßt abkühlen, saugt ab, wäscht mit heißem Ligroin Benzoesäureanhydrid und freie Säure heraus und krystallisiert aus heißem Nitrobenzol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 230°.

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.50.

[Nitroso-benzyl-semicarbazid,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

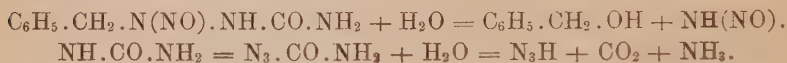
Zu einer Lösung von 3.7 g Benzylsemicarbazid in 75 ccm Salzsäure von 12 % fügte man unter guter Kühlung langsam 2 g in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit. Aus der gelben Lösung scheidet sich bald die Nitroso-Verbindung krystallinisch ab. Nach einer halben Stunde wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zum

¹⁾ Ausführliche Analysenzahlen finden sich in der Dissertation des Hrn. S. Kesslër, Basel 1909 (Froese & Co.).

Umkristallisieren löst man in Benzol, setzt etwas Alkohol dazu und schüttelt mit etwas Wasser; der Nitroso-Körper fällt in langen Nadeln aus und schmilzt bei 133° unter Zersetzung.

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 28.86. Gef. N 28.70.

Der Nitroso-Körper gibt die Liebermannsche Reaktion. Er zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen Alkalien und löst sich in ihnen leicht auf; die Lösung in konzentrierter Natronlauge erstarrt beim Abkühlen, wahrscheinlich bildet sich ein Salz. Aus den alkalischen Lösungen, selbst wenn sie gekocht worden waren, fällt Mineralsäure den unveränderten Nitroso-Körper wieder aus. Kocht man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt zuerst Lösung, dann tritt der erstickende Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf. Sie wurde überdestilliert und durch ihr Silbersalz identifiziert. Vermutlich entsteht zunächst Carbaminsäure-Azid, das dann weiter gespalten wird:



Das Nitrosamin löst sich zwar leicht in Essigsäureanhydrid oder Benzoessäureanhydrid auf, kommt aber unverändert wieder heraus, ein Säureradikal läßt sich demnach nicht mehr einführen.

[*p*-Methyl-benzyl]-semicarbazid.

20 g *p*-Toluylaldehyd-semicarbazon wurden, wie oben beschrieben, in 400 ccm Alkohol mit 400—450 g Natriumamalgam von 5 % reduziert; man erwärmt dabei so weit, daß der Alkohol eben schwach siedet. Die Reduktion ist nach 5 Stunden beendet. Ausbeute: 13 g = 65 % der Theorie. Das Semicarbazid kristallisiert aus Toluol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 158° . Äthyl- sowie Amylalkohol lösen leicht, Benzol und Toluol schwerer.

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.51.

Chlorhydrat. Versetzt man eine Lösung der Base in Alkohol mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure, so fallen in reichlicher Menge weiße Nadeln des Chlorhydrates aus; nach dem Umkristallisieren zeigen sie den Schmp. 138° (Zersetzung).

Das eben so dargestellte Sulfat bildet weiße Nadelchen vom Zersetzungspunkt 187° . Das Pikrat, gelbe Nadeln, schmilzt bei 178° (Zersetzung).

Oxalat. Dargestellt durch Mischen der alkoholischen Lösung der Base mit Oxalsäure. Zersetzungspunkt 175° . Der Analyse nach ist ein saures Salz entstanden.

$C_{11}H_{15}O_5N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.36.

Die Salze werden durch Wasser ziemlich stark gespalten.

Acetyl-Verbindung. Der Körper wurde wie das Acetylderivat des Benzylsemicarbazids dargestellt und sogleich analysenrein gewonnen. Glitzernde weiße Blättchen vom Schmp. 225° (ohne Zersetzung).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 18.91.

Eine Diacetyl-Verbindung war auch hier nicht zu erhalten.

Nitroso-[*p*-methyl-benzyl]-semicarbazid,
 $CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH.CO.NH_2$.

10 g der Base wurden, in der nötigen Menge Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit 15 ccm $\frac{1}{3}$ -Natriumnitrit-Lösung portionenweise versetzt; auf Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin aus. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet es farblose Blättchen, die unter Zersetzung bei 126—127° schmelzen.

$C_9H_{12}O_2N_4$. Ber. C 51.92, H 5.77, N 26.92.

Gef. » 51.78, » 5.86, » 26.82.

Der Nitroso-Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, eine Ausnahme macht Ligroin.

Reduktion des Zimtaldehyd-semicarbazons.

Das Zimtaldehyd-semicarbazon wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Amalgam innerhalb 2 Stunden bei 40—50° reduziert. Man neutralisierte mit Essigsäure, destillierte den Alkohol im Vakuum ab und fällte mit Wasser. Der Körper schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, bei 127°; er erwies sich als identisch mit dem Semicarbazon des Hydrozimtaldehyds (Schmp. 128°).

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. N 21.98. Gef. N 22.15.

In diesem Falle wurde also nur die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen reduziert, dann aber geht die Reduktion nicht mehr weiter (vergl. die folgende Abhandlung).

**Reduktion des [Benzal-aceton]-semicarbazons,
 [Benzyl-aceton]-semicarbazid.**

25 g Benzalaceton-semicarbazon wurden in 500 ccm Alkohol suspendiert und im Laufe von 2 Stunden mit 200 g Amalgam bei 40—50° reduziert (bei höherer Temperatur macht sich Ammoniak-Entwicklung bemerkbar). Am Schlusse tritt klare Lösung ein. Die Ausbeute an Reduktionsprodukt beträgt 80 % der Theorie.

Die Verbindung, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist, wird am besten aus Ligroin, von dem sie nicht leicht aufgenommen wird, umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 146°.

$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.59.

Wie die Analyse zeigt, ist auch hier die Reduktion bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Kohlenstoff-Doppelbindung stehen geblieben: es hat sich nur das Semicarbazon des Benzylacetons gebildet. Damit steht das chemische Verhalten des Körpers im Einklang: er zeigt keine ausgesprochen basischen Eigenschaften und läßt sich weder acetylieren, noch benzylieren, noch nitrosieren.

Basel, Universitätslaboratorium.

5. H. Rupe und E. Oestreicher:

Die Reduktion der Semicarbazone und die Bildung einiger Oxy-triazole.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Nachdem eine Methode zur direkten Reduktion der Semicarbazone (siehe die voranstehende Abhandlung) gefunden worden war, schien es von Interesse zu sein, die Grenzen dieser Reaktion zu ermitteln. Es ergab sich nun, daß diese sehr eng gezogen sind, da die Reduzierbarkeit der Semicarbazone in hohem Grade von der Konstitution dieser Verbindungen abhängt. Denn es muß unmittelbar mit der Gruppe: C:N ein Phenylrest verbunden sein, darum scheiden von vornherein die Semicarbazone von aliphatischen Aldehyden und Ketonen aus: sie sind nach der von uns angewandten Methode nicht zu reduzieren. Dasselbe gilt auch für hydrocyclische Verbindungen; es gelang uns wenigstens nicht, Menthon-semicarbazon zu reduzieren. Daß der Phenyl-Rest direkt mit der Gruppe C:N verbunden sein muß, ergibt sich daraus, daß, während Benzophenon-semicarbazon leicht in Diphenylmethyl-semicarbazid übergeführt werden kann: $(C_6H_5)_2C:N.NH.CO.NH_2 + H_2 = (C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2$, Dibenzylketon-semicarbazon: $(C_6H_5.CH_2)_2C:N.NH.CO.NH_2$, nicht zu reduzieren war, nur weil hier zwischen die Phenyle und die Gruppe C:N je eine CH_2 -Gruppe getreten ist. Man hat hier einen neuen Beitrag zu der schon mehrfach beobachteten Tatsache, daß stark negative (ungesättigte) Gruppen die Anlagerung von Wasserstoffatomen an eine benachbarte Doppelbindung sehr befördern, gesättigte aber das Gegenteil bewirken. Wie vorstehend gezeigt, versuchte Keßler vergebens, Zimtaldehyd- und Benzalacetone-semicarbazon in die entsprechenden Semicarbazide zu verwandeln. Das beruht darauf, daß zuerst die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen reduziert wird, dann aber ist die Gruppe C:N vom Phenyl durch zwei CH_2 -Gruppen getrennt, so daß eine weitere Reduktion nicht mehr stattfinden kann. — Ferner mißlang die Reduktion der Semi-

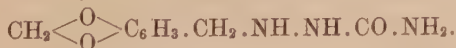
carbazone der Benzoyl-propionsäure und ihres Esters; das mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß auf der anderen Seite der Gruppe C:N eine längere aliphatische Kette sich befindet. Als nicht reduzierbar erwies sich auch das Chinon-disemicarbazon.

Die Basizität der von uns dargestellten Semicarbazide ist eine sehr verschiedene. Während z. B. die Reduktionsprodukte des Benzophenon-, Acetophenon- und des Desoxybenzoin-semicarbazons sich leicht in der Kälte in verdünnten Säuren lösen, so muß man beim *o*-Oxybenzyl-semicarbazid (aus Salicylaldehyd) und [Methylendioxy-benzyl]-semicarbazid (aus Piperonal) mit Säuren kochen, damit sie sich lösen.

Ebenfalls in der vorhergehenden Abhandlung ist schon gezeigt worden, daß in diesen Semicarbaziden ein Wasserstoffatom einer der Imidogruppen sich leicht acylieren, unter Umständen auch nitrosieren läßt. Zweifellos kommen für diese Substitution nicht die verhältnismäßig träge reagierenden Imidogruppen-Reste des Harnstoff-Teiles in Betracht, sondern es handelt sich hier um die zunächst der Gruppe $R_1 > CH$ stehende und darum basischere Imidogruppe. Semicarbazone geben keine Acyl- oder Nitroso-Derivate. Die Acyl-Verbindungen lassen sich nicht nitrosieren und umgekehrt die Nitroso-Derivate nicht acylieren, beide Gruppen treten also an die Stelle desselben Wasserstoffatoms.

Die Reduktionen wurden wie die in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen ausgeführt, in Erlenmeyer-Kolben aus alkalibeständigem Glase, die mit Rührvorrichtung und Kühler versehen waren und in einem Wasserbade standen. Erwärmt wurde je nach dem zu behandelnden Körper von 50° bis zum Sieden des als Lösungsmittel angewendeten, mehr oder weniger verdünnten Alkohols; das Natriumamalgam wurde 5-prozentig benutzt und portionenweise zugegeben.

[3.4-Methylendioxy-benzyl]-semicarbazid,



10 g Piperonal-semicarbazon (Schmp. 233°, aus Alkohol) wurden bei 70° in 3½ Stunden unter beständigem Rühren mit 120 g Amalgam reduziert. Aus der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit kristallisiert das Semicarbazid beim Stehen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es durchsichtige Prismen, die bei 184° schmelzen.

$C_9H_{11}O_3N_3$. Ber. N 20.13. Gef. N 20.11¹⁾.

¹⁾ Bzgl. ausführlicher Analysenzahlen vergl. E. Oestreicher, Inaugural-Dissertation (Zürich, Gebr. Leemann & Co.).

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Pyridin, schwer in Aceton, Wasser, Äther und Benzol. Die Lösung in Schwefelsäure ist violett.

Acetyl-Verbindung, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CO}.\text{CH}_3).\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$. Erwärmt man 3 g der Base mit 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung bald zu einem blättrig-krystallinen Brei. Aus heißem Wasser krystallisiert, erhält man feine, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 203—204°. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 52.56, H 5.21, N 16.73.

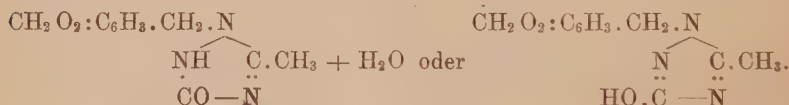
Gef. » 52.58, » 5.24, » 16.70.

Formyl-Verbindung, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CHO}).\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$. 20 g der Base werden in 5 g kochende Ameisensäure eingetragen. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, durchsichtige (rhombische?) Tafeln, die bei 204—205° schmelzen. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Pyridin und in Wasser.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Gef. N 19.18. Gef. N 19.05.

Die acylierten Semicarbazide lassen sich leicht in Derivate des 3-Oxytriazols überführen beim Behandeln mit Alkalien¹⁾.

1-Methyl-3-oxy-5-[3,4-methylenedioxy-benzyl]-triazol,
 $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CO}.\text{CH}_3).\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2 \rightarrow$



Kocht man die Acetyl-Verbindung mit 30-proz. Natronlauge bis zur Lösung, so fällt nach dem Erkalten, besonders rasch beim Schütteln, das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz des Oxytriazols in blättrigen Krystallen aus. Man saugt über ein gehärtetes Filter ab, löst in wenig Wasser und fällt mit Salzsäure das Oxytriazol aus. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man es in quadratischen, undurchsichtigen Kryställchen mit abgestumpften Ecken; sie schmelzen bei 190°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett.

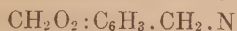
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 56.62, H 4.76, N 18.02.

Gef. » 56.53, » 4.64, » 17.92.

Der Körper ist leicht in Alkalien löslich und gibt mit Metallen wohl charakterisierte Salze.

¹⁾ Vergl. Widman und Cleve, B. 31, 378 [1898].

3-Oxy-5-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-triazol,



Genau in derselben Weise entsteht aus der obengenannten Formyl-Verbindung über ein schwer lösliches Natriumsalz das entsprechende Oxytriazol. Es bildet, aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Ameisensäure umkrystallisiert, dicke, durchsichtige Täfelchen vom Schmp. 246—247°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.35.

Phenäthyl-semicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$.

15 g Acetophenon-semicarbazon (vom Schmp. 198—200°)¹⁾ wurden in 150 cm Alkohol und 100 cm Wasser mit 250 g Amalgam bei 70° in 4—5 Stunden reduziert.

Das Semicarbazid krystallisiert aus heißem Wasser in vierkantigen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 142—143°. Schwer löslich in Benzol, Toluol und Äther, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.56.

Acetyl-Derivat. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Kleine Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 228—230°. Ziemlich schwer in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin löslich.

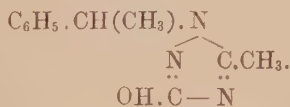
$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.00.

Formyl-Derivat. Die Base wird kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Ameisensäure erwärmt. Feine, verfilzte Nadelchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 187°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Pyridin.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.28.

Gef. » 58.19, » 6.49, » 20.21.

1-Methyl-3-oxy-5-phen-
äthyl-triazol,



Da das Natriumsalz dieses Oxytriazols in Natronlauge leicht löslich ist, so wurde das Acetyl-Derivat mit konzentrierter Bariumhydrat-Lösung gekocht bis zur klaren Lösung; nach dem Erkalten fällte man mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und neutralisierte mit etwas aufgeschlämmtem Bariumcarbonat. Es wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden

¹⁾ Borsche, B. 34, 4301 [1901].

Krystallisation eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man den Körper in kleinen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 146—147°.

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. N 20.69. Gef. N 20.50.

3-Oxy-5-phenäthyl-triazol.

Aus dem Formyl-Derivat mit Barytwasser. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet der Körper durchsichtige, feine, mit einander verwachsene Prismen vom Schmp. 140°.

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.04.

Diphenylmethyl-semicarbazid, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2$.

10 g Benzophenon-semicarbazon¹⁾ in 200 ccm Alkohol von 80 %, 150 g Amalgam in 10—12 Stunden bei 50—60°. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um; lange, glänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 164—165°. Neben diesem Semicarbazid bildet sich noch in Spuren ein in Äther leicht löslicher Körper, der bei ca. 84° schmilzt. Das Diphenylmethyl-semicarbazid ist leicht löslich in heißem Wasser, in den aliphatischen Alkoholen, Pyridin, Benzol und Toluol, unlöslich in Äther. In Säuren löst es sich leicht; konzentrierte Schwefelsäure färbt intensiv gelb.

$C_{14}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.24. Gef. N 17.60.

Acetyl-Derivat. Entsteht bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, durchsichtige Prismen vom Schmp. 237°. Schwer in Wasser und in Äther löslich.

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.75.

Formyl-Derivat. Die Base löst sich in Ameisensäure schon in der Kälte unter starker Reaktion; man erwärmt aber noch etwas auf dem Wasserbade. Erstarrt die Flüssigkeit nicht von selbst nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, so schüttelt man mit etwas Äther durch. Man krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um; kleine, weiße, in Äther, Benzol und Ligroin unlösliche Nadelchen vom Schmp. 182°.

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.72.

Nitrosamin, $(C_6H_5)_2CH.N(NO).NH.CO.NH_2$.

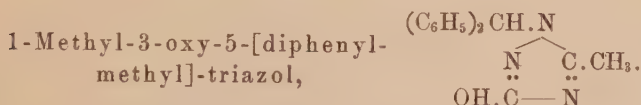
Zu einer Lösung von 3.2 g des Semicarbazids in Eisessig fügt man unter guter Kühlung 1.5 g festes Natriumnitrit. Es bildet sich eine gelbe, weiche Masse, die man 1—2 Tage in Eiswasser stehen läßt, bis sie hart geworden ist. Man krystallisiert aus Chloroform um; feine, schwach gelbliche Nadeln

¹⁾ Über die Darstellung von Benzophenon-semicarbazon siehe die Dissertation des Hrn. Oestreicher.

vom Schmp. 122°; leicht löslich in Alkohol, Ather, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser.

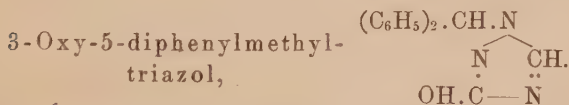
$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.71, 20.68.

Der Körper gibt die Liebermannsche Reaktion. In Alkalilauge löst er sich leicht mit schwach gelber Farbe auf; die Lösungen in konzentrierten Laugen erstarren beim Abkühlen unter Bildung der festen Salze. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt vollkommene Zersetzung ein, wobei Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.



Das oben erwähnte Acetyl-Derivat wird mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung gekocht; nach dem Erkalten fällt Salzsäure das Oxytriazol aus. Man krystallisiert aus Alkohol um; glitzernde Nadeln; unter dem Mikroskop sieht man Prismen mit zwei aufgesetzten Pyramiden.

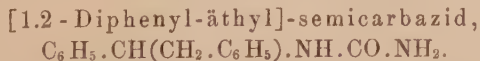
$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. C 72.40, H 5.70, N 15.85.
Gef. » 72.43, » 5.90, » 15.67.



Wird ganz analog aus Formyl-diphenylmethyl-semicarbazid erhalten. Feine, verfilzte Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 253°. Schwer in Wasser, gar nicht in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt gelb.

$C_{15}H_{13}ON_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.53.

Um die Natriumsalze der Oxytriazole darzustellen, löst man in Alkohol, macht mit Natronlauge alkalisch und fällt mit Äther. Diese Salze lassen sich häufig aus Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisieren.



10 g Desoxybenzoin-semicarbazon¹⁾ vom Schmp. 144—145° wurden in 80-prozentigem Alkohol mit 200 g Amalgam in 8—10 Stdn. bei 40—55° reduziert. Beim Stehen krystallisiert der größte Teil des Reduktionsproduktes in 2—3 Tagen aus; den Rest erhält man, indem man den Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, den Rück-

¹⁾ Über die Darstellung von Desoxybenzoin-semicarbazon siehe die Dissertation von E. Oestreicher.

stand unter Kühlung ansäuert und mit Kochsalz versetzt. Die Ausbeute ist hier nicht gut, schon bei 50° wird während der Reduktion Ammoniak entwickelt.

Das Semicarbazid bildet, aus verdünntem Holzgeist umkrystallisiert, lange, feine, durchsichtige, sternförmig gruppierte Nadeln, welche bei 139° schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. In verdünnter Säure löst es sich leicht.

$C_{15}H_{17}ON_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.38.

Acetyl-Derivat. Die Reaktion zwischen der Base und Essigsäureanhydrid ist heftig. Nach dem Erkalten fällt man mit Äther und krystallisiert aus Alkohol um: feine, wollige Nadeln vom Schmp. 196°. Der Körper ist unlöslich in Äther.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.02.

Formyl-Verbindung. Erwärmt man die Base einige Zeit auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung mit Ameisensäure ($d = 1.22$) und verdunstet bei gelinder Wärme Alkohol und Ameisensäure, so bleibt eine dicke, klebrige Flüssigkeit zurück, die beim Reiben zum Krystallbrei erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine, durchsichtige Prismen vom Schmp. 194°. Schwer löslich in Wasser und Äther.

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.66, 15.00.

o-Oxybenzyl-semicarbazid, $OH.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$.

Salicylaldehyd-semicarbazon wurde schon von Borsche¹⁾ dargestellt durch zwölfstündiges Schütteln einer wäßrigen Semicarbazid-Lösung mit Salicylaldehyd. Wir arbeiteten so, daß wir in eine auf 90° erwärmte Lösung von Semicarbazidchlorhydrat auf einmal unter starkem Schütteln eine heiße alkoholische Lösung des Aldehyds gossen. Nach dem Waschen des abgezogenen Reaktionsproduktes mit Äther ist das Semicarbazon rein.

Die Reduktion von 10 g des Semicarbazons in 200 ccm 70-proz. Alkohols dauert bei 60° und bei Verbrauch von 150 g Amalgam 6—8 Stunden, die Lösung ist dann entfärbt.

Das Semicarbazid wird aus der alkalischen Flüssigkeit durch Neutralisieren mit Salzsäure unter guter Kühlung ausgefällt; man krystallisiert aus Wasser oder Alkohol um unter Zusatz von Tierkohle und erhält schöne, vierkantige Prismen vom Schmp. 128°. Der Körper löst sich erst beim Erwärmen in Säuren, leicht in kalten Alkalilaugen.

$C_8H_{11}O_2N_3$. Ber. N 23.20. Gef. N 23.10.

¹⁾ Borsche, B. 34, 4299 [1901].

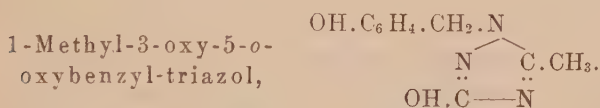
Leicht löslich in den Alkoholen und in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Benzin.

Acetyl-Derivat. Trägt man vorsichtig 5 g der Base in 3 g erwärmtes Essigsäureanhydrid ein, so erhält man das *N*-Acetylderivat, feine Nadelchen vom Schmp. 204°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in Äther, Benzol, Benzin und Aceton.

$C_{10}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 19.35. Gef. N 19.20.

Formyl-Derivat. Wird ganz ebenso wie das Formyl-diphenyläthyl-semicarbazid dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in flachen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 183—184°. Leicht löslich in Natronlauge, Wasser, den Alkoholen und in Pyridin.

$C_9H_{11}O_3N_3$. Ber. N 20.00. Gef. N 20.00.



Wird aus der Acetylverbindung mit Natronlauge erhalten. Krystalldrüsen (aus Wasser) vom Schmp. 192°. Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Löslich in Alkalien und in Säuren; Schwefelsäure färbt rotviolett.

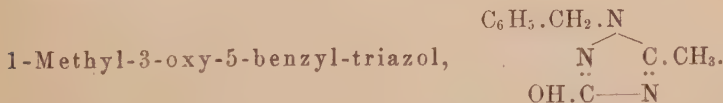
$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.65.



Entsteht aus dem Formyl-Derivat mit Natronlauge. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es silberglänzende Blättchen, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.15.

Leicht löslich in Säuren und Alkalien, in Wasser, Pyridin und den Alkoholen.



Kann aus Acetyl-benzyl-semicarbazid (siehe die vorhergehende Arbeit) durch Kochen mit Bariumhydrat dargestellt werden. Man krystallisiert aus Alkohol um: schöne, durchsichtige Prismen vom Schmp. 168°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin.

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber. N 22.23. Gef. N 22.21.



Wird aus Formyl-benzyl-semicarbazid durch Erwärmen mit Bariumhydroxyd erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen von Schnmp. 147—148°. Schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Benzin, leicht löslich in Säuren und Alkalien.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$. Ber. N 24.06. Gef. N 24.18¹⁾).

Basel, Universitätslaboratorium.

6. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autooxydationen. I.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Von uns sowohl, als auch von anderer Seite, ist schon zu verschiedenen Malen darauf hingewiesen worden, daß die Gegenwart von Sauerstoff einen bemerkenswerten Einfluß auf den Verlauf der Lichtwirkungen, dem die organischen Verbindungen unterliegen, haben kann. In den letzten Jahren haben wir nun eine Reihe darauf bezüglicher Versuche ausgeführt: ein Teil derselben bildet den Gegenstand unserer heutigen Mitteilung.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Max Weger²⁾ beobachtete schon vor einiger Zeit, daß gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, dem Licht bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, saure Reaktion annehmen; soviel wir aber wissen, sind über diesen Gegenstand keine eingehenden und systematischen Untersuchungen weiter ausgeführt worden.

Wir wandten zu unseren diesbezüglichen Versuchen immer große Glaskolben, die wir nach der Beschickung mit der Lampe zuschmolzen, oder Flaschen, beide aus farblosem Glas, an. Die letzteren waren mittels eines Stopfens, durch den ein eng ausgezogenes und am Ende zugeschmolzenes Glasrohr ging, geschlossen, und enthielten in beiden Fällen die zu untersuchende Substanz in Gegenwart von Wasser und

¹⁾ Versuche, die Semicarbazone des Valeraldehyds, Acetaldehyds, Acetons, Dibenzylketons, Menthons, Phenanthrenchinons und der β -Benzoyl-propionsäure zu reduzieren, findet man in der Dissertation von E. Oestreicher.

²⁾ B. 36, 309 [1903].

einer genügenden Menge von Sauerstoff. Nach der Belichtung war dann letzterer zum größten Teil verschwunden, infolgedessen machte sich beim Öffnen der Flaschen ein mehr oder weniger starkes Ansaugen bemerkbar. Auf diese Weise untersuchten wir Toluol, die drei Xylole und das Cymol; in allen Fällen trat eine Oxydation ein unter hauptsächlichlicher Bildung der entsprechenden Carboxylsäuren, wie wir dies weiter unten eingehender beschreiben werden.

Toluol: In drei Flaschen von je 4.5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden je 20 g Toluol und 20 ccm Wasser vom 24. Oktober 1910 bis 14. Oktober 1911 dem Lichte ausgesetzt. Nach der Belichtung hatte der Inhalt eine gelbliche Farbe angenommen; in zwei Flaschen wurde die Gegenwart einer krystallinischen, weißen, zusammengeballten Masse beobachtet. Der gesamte Flascheninhalt reagierte stark sauer; er wurde daher mit überschüssigem kohlen-saurem Natrium abgestumpft und unter Zusatz von Äther längere Zeit geschüttelt.

In die Ätherlösung geht auf diese Weise das unangegriffene Toluol und in geringer Menge Benzaldehyd, der bei der Auto-oxydation entstanden ist. Letzterer wurde in den bei der Destillation über 115° übergehenden Anteilen mittels der Angelischen Reaktion erkannt. Die von uns erhaltene Benzhydroxamsäure hatte den Schmp. 128°, während Rimini hierfür 131—132°¹⁾ angibt.

Die alkalische, mit Äther völlig erschöpfte Flüssigkeit, gelbb-bräunlich gefärbt, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem ausgeäthert. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels bleibende krystallinische Rückstand, der einen starken Geruch nach Ameisensäure besaß, bestand fast ausschließlich aus Benzoesäure, die, entsprechend gereinigt, bei 119° schmolz und bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.84, H 4.91.

Gef. » 68.48, » 5.12.

Aus 60 g Toluol erhielten wir 9.4 g Rohsäure, entsprechend einer Ausbeute von 12%.

Die Xylole: Die Aufarbeitung war in allen drei Fällen die gleiche. Das mit kohlen-saurem Natrium neutralisierte Reaktionsprodukt wurde mit Äther wiederholt ausgezogen, der nach dem Abdunsten des Äthers bleibende Rückstand fraktioniert und der Angelischen Reaktion unterworfen. In allen drei Fällen erhielten wir positive Resultate; wegen der unzulänglichen Menge der entstandenen Aldehyde waren wir jedoch nicht imstande, die entsprechen-

¹⁾ G. 31, II, 87.

den Hydroxamsäuren zu analysieren. Die alkalisch-wäßrige Lösung, mehr oder weniger braun gefärbt, am stärksten bei *o*-Xylol, lieferte nach dem Ansäuern und wiederholten Behandeln mit Äther die entsprechenden Rohsäuren, die durch eine Destillation mit Wasserdampf weiter gereinigt wurden. In allen Fällen wurde die Gegenwart von Ameisensäure beobachtet.

p-Xylol: Fünf Flaschen, jede von 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, und je 8 g *p*-Xylol und 100 ccm Wasser enthielten, waren vom 10. April 1911 bis 17. Oktober 1911 belichtet worden. Schon nach dem ersten Monat der Belichtung beobachteten wir die Bildung einer krystallinischen weißen Masse, die dann langsam zunahm. Beim Öffnen der Flaschen machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar. Die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Rohsäure wog 19 g, das entspricht einer Ausbeute von 37 %. Die bei der Destillation mit Wasserdampf krystallinisch übergehende Säure wurde ihrerseits nochmals aus Wasser umkrystallisiert und wies dann den Schmp. 181° auf. Sie stellt die *p*-Toluylsäure dar, die in weißen Nadelchen krystallisiert und nach Fischli¹⁾ bei 180° schmilzt.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.55, » 5.91.

Der von der Destillation mit Wasserdampf bleibende Rückstand setzt, neben einer geringen Menge eines braunen Harzes, Krystalle ab. Letztere sind zum größeren Teil in Äther löslich und erweisen sich ebenfalls als *p*-Toluylsäure, zum Teil sind sie darin unlöslich, und scheiden sich in Form eines weißen Pulvers ab. Dies sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, und besteht augenscheinlich aus Terephthalsäure; zu einer Analyse war jedoch die erhaltene Menge nicht ganz genügend.

m-Xylol: Zwei große Flaschen, jede von 13 l Inhalt und je 20 g *m*-Xylol und 200 ccm Wasser enthaltend, wurden vom 10. April 1911 bis 25. Oktober 1911 dem Lichte ausgesetzt. Auch in diesem Falle hatte sich eine krystallinische Masse aus dem gelb-rötlich gefärbten Öl abgeschieden, und beim vorsichtigen Öffnen der Flaschen zeigte sich ebenfalls ein starkes Ansaugen.

Die Menge der erhaltenen Rohsäure, 15.9 g aus 40 g *m*-Xylol, entspricht einer Ausbeute von 31 %.

Durch eine Destillation mit Wasserdampf erhielten wir die *m*-Toluylsäure, die, aus Wasser nochmals umkrystallisiert, bei 111° schmelzende, farblose Prismen darstellte.

¹⁾ Beilstein, II, S. 1340.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.24, » 5.94.

Aus dem Destillat erhielten wir, nachdem sich die Krystalle der *m*-Toluylsäure abgeschieden hatten, durch Behandlung der Filtrate mit Äther, eine unter 100° schmelzende Verbindung, deren Abtrennung und völlige Reindarstellung uns der geringen Menge wegen nicht gelang.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf, der von einem obenschwimmenden, bräunlichen Harz durch eine sofortige Filtration getrennt worden war, setzte nach dem Erkalten eine krystallinische Substanz ab, die auch in heißem Wasser, nur sehr wenig löslich, war. Die langen, feinen Nadeln, die sublimieren, ohne vorher zu schmelzen, gaben uns bei der Analyse leider nicht ganz genaue Zahlen; es ist indessen nicht zu zweifeln, daß Isophthalsäure vorlag.

o-Xylol: Je 20 g *o*-Xylol und 200 ccm Wasser wurden in zwei mit Sauerstoff gefüllten Flaschen, jede von 13 l Inhalt, vom 10. April 1911 bis 6. November 1911 belichtet. Der Flascheninhalt ist nach dieser Zeit stark gelbrot gefärbt, und zwar ungleich mehr als in den beiden vorigen Fällen, und enthält ebenfalls eine krystallinische Ausscheidung. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich wieder, daß der Sauerstoff in großer Menge verbraucht war.

Die erhaltene Rohsäure betrug in diesem Fall, aus 40 g *o*-Xylol 13.6 g, entsprechend einer Umwandlung von 26.5%. Das rötlich gefärbte Produkt zeigte ebenfalls einen starken Geruch nach Ameisensäure. Durch eine Destillation mit Wasserdampf wurde in verschiedenen Anteilen aufgefangen, indessen alle diese Fraktionen erwiesen sich sofort als identisch. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, erhielten wir bei 107—108° schmelzende Nadelchen, die die Zusammensetzung der *o*-Toluylsäure aufwiesen:

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.38, » 5.96.

Für die *o*-Toluylsäure wird der Schmp. 102° angegeben¹⁾.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf enthielt, nachdem er vorher noch heiß durch Filtrieren von einem braunen Harz getrennt war, nur noch geringe Mengen der obigen Säure. Die Gegenwart von Phthalsäure konnten wir in diesem Fall nicht feststellen.

p-Cymol: Belichtet wurden vom 13. Juni 1911 bis 13. November 1911 in fünf Flaschen von je 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, jedes Mal 15 g Cymol und 100 ccm Wasser; im ganzen also 75 g Cymol. Nach dieser Zeit hatten sich in zwei von den

¹⁾ Beilstein, II, S. 1385.

Flaschen Krystalle abgeschieden. Beim Öffnen zeigte sich wieder ein starkes Vakuum.

Der stark sauer reagierende Flascheninhalt wurde mit kohlen-saurem Natrium neutralisiert und wiederholt ausgeäthert. Die äthe-rische Lösung gab nach Entfernen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der anfangs unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum destilliert wurde. Der flüchtigere, noch unter 200° siedende Anteil bestand aus unverändertem Cymol; der bei der Destillation im Vakuum aufgefangene Anteil (5 g) gab die Angeli-Riminische Aldehyd-Reaktion, indessen war die Menge der erhaltenen Hydro-xamsäure auch in diesem Fall zu einer Analyse ungenügend.

Aus der alkalischen Lösung erhielten wir nach dem Ansäuern und darauffolgenden Ausziehen mit Äther einen krystallinischen Rückstand, der einen starken Geruch nach Ameisensäure hatte; er wog 23.3 g, entsprechend einer Ausbeute von 25.3%, auf das an-gewandte Cymol berechnet. Um die verschiedenen Säuren, die bei der Reaktion entstanden sein konnten, zu trennen, haben wir das ganze Rohprodukt zunächst einer fraktionierten Destillation mit Wasser-dampf unterworfen. Es ging hierbei zunächst die *p*-Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7).COOH$, über, die aus verdünntem Alkohol weiter ge-reinigt wurde. Unsere Säure hatte den Schmp. 119° , während Ja-cobsen 116.5° angibt. Sie krystallisierte in langen weißen Nadeln.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.31.

Gef. » 72.84, » 7.31.

Bei der lange fortgesetzten Destillation gingen zum Schluß in geringer Menge weiße, bei 165° schmelzende Nadelchen über, die, nachdem sie noch weiter aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden waren, immer denselben Schmelzpunkt aufwiesen. Diese Krystalle erwiesen sich identisch mit der [Metho-vinyl]-benzoe-säure, $C_6H_4(C_3H_5).COOH$, für welche R. Meyer und Rosicki den Schmp. $160-161^{(1)}$ angeben.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.39, » 6.23.

Diese Säure stammt wahrscheinlich von der *p*-[α -Oxy-isopropyl]-benzoesäure her, die wir in dem Rückstand von der Destillation der Rohsäure mit Wasserdampf vorgefunden haben.

Dieser Rückstand, der von einem harzigen Anteil durch eine Filtration in der Wärme getrennt wurde, schied nach der Behandlung mit Tierkohle und Konzentration der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade, Krystalle ab, die ihrerseits weiter aus Wasser um-krystallisiert wurden. In geringer Menge erhielten wir so eine auch

¹⁾ A. 219, 270.

in heißem Wasser schwer lösliche, in Nadeln, die bei 208—209° schmolzen, krystallisierende Substanz, zur Analyse leider nicht genügend; der in heißem Wasser leicht lösliche Anteil bestand aus der schon oben erwähnten *p*-[α -Oxy-isopropyl]-benzoesäure. Sie zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 156°; R. Meyer und Rosicki geben 155—156° an¹⁾.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.

Gef. » 67.10, » 6.57.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß wir in allen erwähnten Fällen beim Prüfen der entsprechenden, im Dunkeln ausgeführten Versuche, kein Anzeichen einer Autooxydation beobachten konnten.

Gelegentlich der Versuche mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen führten wir auch einige Proben mit den entsprechenden Nitro-Derivaten aus: wir fanden aber, daß das *p*-Nitro-toluol, sowie das *o*-Nitro-toluol fast unverändert bleiben. Es tritt eine teilweise Verharzung ein; die Bildung von Säuren hatte indessen nur spurenweise stattgefunden.

Auch das Phenanthren, von dem man die Bildung von Phenanthrenchinon hätte erwarten können, wurde in Gegenwart von Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes nicht in diesem Sinne verändert.

Auch bei diesen Versuchen wurden wir wieder aufs beste von Hrn. Dr. Fedro Pirani unterstützt.

Bologna, 14. Dezember 1911.

7. Arthur Slator: Über Dioxy-aceton als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung.

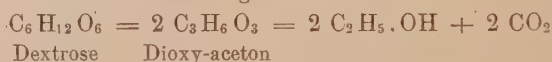
(Eingegangen am 9. Dezember 1911.)

Die Annahme, das Dioxy-aceton, $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, stelle eine Zwischenstufe der alkoholischen Gärung dar, gründet sich auf gewisse Versuche, bei welchen anscheinend eine wenn auch langsame Vergärung dieser Substanz durch Hefe oder Hefe-Preßsaft zutage getreten ist. Eine zusammenfassende Schilderung der betreffenden Versuche findet man auf S. 93 der 1911 in London erschienenen Monographie von Harden: »*Alcoholic Fermentation*«.

¹⁾ ibid. 259.

Gelegentlich einer Diskussion der Frage, ob vielleicht die Milchsäure intermediär bei der alkoholischen Gärung auftritt, wies ich¹⁾ darauf hin, daß die Messungen über die Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung mit dieser Annahme nicht in Einklang zu bringen seien; auf diese Kritik hin, sowie auf Grund einiger neuerer Untersuchungen von Buchner und Meisenheimer²⁾ ist dann die Milchsäure-Theorie der alkoholischen Gärung von den meisten Chemikern aufgegeben worden.

Die Prüfungsmethoden, die ich damals bei der Aufklärung der Milchsäure-Frage in Anwendung brachte, lassen sich nun auch in ähnlicher Weise für die Entscheidung darüber heranziehen, ob der Mechanismus der Gärungsvorgänge eine Spaltung der Dextrose in Dioxy-aceton im Sinne der Gleichung:



einschließt.

Wäre diese Hypothese richtig, so ließen sich aus ihr die folgenden weiteren Schlüsse ziehen: Unterliegt eine Dextrose-Lösung der Gärung, und zwar beispielsweise mit einer Geschwindigkeit, die dem Verschwinden von 1 g Dextrose pro Stunde entspricht, und würde bei dem betreffenden Versuch sämtliche Dextrose zunächst in Dioxy-aceton verwandelt, so müßte die Hefe auch 1 g Dioxy-aceton pro Stunde in Alkohol und Kohlendioxyd weiter zerlegen können. Augenscheinlich müßte dann aber auch, falls es gelänge, die richtigen Bedingungen aufzufinden, das Dioxy-aceton sich durch Hefe mindestens ebenso schnell vergären lassen, wie die Dextrose selbst. Ein Blick auf die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse anderer Autoren zeigt jedoch, daß es bis jetzt noch niemand gelungen ist, das Dioxy-aceton ebenso rasch wie die Dextrose zu vergären.

Die hiernach nur noch übrig bleibende Möglichkeit einer geringeren Geschwindigkeit des Verlaufs der Dioxy-aceton-Gärung wäre aber schon an sich ein ernstes Hindernis für die Annahme, daß die zur Diskussion stehende Hypothese zutreffend sei.

In der vorliegenden Mitteilung berichte ich nun über einige Versuche, die ich selbst mit dem Dioxy-aceton durchgeführt habe. Das dazu erforderliche Material haben mir die HHrn. DDr. Harden und Young zur Verfügung gestellt, denen ich für ihre Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Es zeigte sich, daß wenn man 0.1 g Dextrose zu einer Suspension von 6 g Preßhefe in 25 ccm Wasser hinzufügte, bei einer Tem-

¹⁾ Soc. 89, 141 [1906]; 93, 231 [1908]. B. 40, 123 [1907].

²⁾ B. 43, 1773 [1910].

peratur von 30° die Gesamtmenge des Zuckers innerhalb von 20 Min. vergoren war. Dann wurden Versuche gemacht, das Dioxy-aceton in der gleichen Weise zu vergären, und hierbei die in der Tabelle I zusammengestellten Zahlen erhalten. Methode und Apparat waren dieselben, die zu den früheren Versuchen gedient hatten. In allen Fällen wurde die Hefe-Suspension behufs Verringerung des Einflusses der Selbstvergärung zunächst bei einer Temperatur von 25° über Nacht stehen gelassen. Bei Versuch 1 verursachte die vollständige Vergärung von 0.1 g Dextrose eine Veränderung des Druckes, die nach Anbringung einer Korrektur von 0.7 cm für die Selbstvergärung 13.2 cm der Manometerskala entsprach. Bei Versuch 2 wurden 0.1 g Dioxy-aceton in gleicher Weise geprüft, doch zeigte sich hierbei im Verlauf von 20 Minuten noch keine Andeutung des Beginns einer Gärung. Daß an diesem negativen Ergebnis nicht etwa ein Versagen der Hefe die Schuld trug, ließ sich leicht dadurch nachweisen, daß 0.1 g nachträglich hinzugefügter Dextrose rasch und vollständig vergoren wurden. Bei Versuch 3 wurden gleichzeitig je 0.1 g Dextrose und Dioxy-aceton in die Hefe-Suspension eingetragen, doch ließ die Veränderung im Druck deutlich erkennen, daß lediglich die Dextrose der Vergärung anheimgefallen war.

Tabelle I.

Temperatur 30°; 6 g Preßhefe in 25 ccm Wasser.

Spalte A: Nummer des Versuchs;

» B: Zusammensetzung der Gärlösung;

» C: Grad der Vergärung nach 20 Minuten, ausgedrückt durch die in Zentimetern an der Skala des Quecksilbermanometers abgelesene Veränderung des Druckes;

» D: Unter Berücksichtigung der Selbstvergärung korrigierte Zahlen;

» E: Verhältnis der Zahlen aus Spalte D unter Annahme von 13.2 cm = 100 für die Vergärung von 0.1 g Dextrose.

A	B	C	D	E
1	Selbstvergärung + 0.1 g Dextrose	0.7 13.9	— 13.2	— 100
2	Selbstvergärung + 0.1 g Dioxy-aceton + 0.1 g Dextrose	0.3 0.2 13.9	— — 13.6	— — 103
3	Selbstvergärung + 0.1 g Dextrose und 0.1 g Dioxy-aceton	0.5 14.05	— 13.55	— 103

Es wurde dann eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher nunmehr kleinere Mengen Hefe, aber größere Mengen Dextrose und Dioxy-aceton in Anwendung kamen. Der Grad der Vergärung bei

Beginn des Versuchs wurde in jedem einzelnen Fall bestimmt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Temperatur 30°. 1 g Preßhefe in 25 ccm Wasser.

Spalte A und B: wie in Tabelle I;

» C: Veränderung des Druckes nach 10 Minuten;

» D: Verhältnis der Zahlen in C.

A	B	C	D
4	Selbstvergärung + 0.5 g Dextrose	0.24 8.55 ¹⁾	3 100 ¹⁾
5	Selbstvergärung + 0.5 g Dioxy-aceton + 0.5 g Dextrose	0.24 0.25 8.35	3 3 98

Auch hier läßt sich kein Anzeichen dafür erkennen, daß irgendwelche Vergärung des Dioxy-acetons eingetreten ist. Trotzdem ist es natürlich möglich, daß eine verlängerte Einwirkung von Hefe oder Hefe-Preßsaft die Vergärung dieser Verbindung zu bewirken vermag; doch bliebe bei solchen Versuchen zu berücksichtigen, daß die Selbstvergärung in längeren Zeitabschnitten beträchtlich wird und eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der gewonnenen Resultat zur Folge hat.

Die voranstehend beschriebenen Versuche sind eine starke Stütze für die Schlußfolgerung, daß das Dioxy-aceton durch Hefe nicht direkt vergoren wird; aus diesem Grunde darf es auch nicht als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung betrachtet werden.

Burton-on-Trent.

8. W. Borsche: Über die Reduktion mehrfach ungesättigter Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen nach der Methode von Paal.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Vor einigen Monaten habe ich an dieser Stelle²⁾ am Beispiel des Cinnamalacetons,

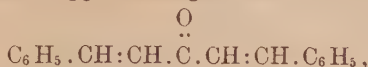


gezeigt, daß die Darstellung von gesättigten aus ungesättigten Ketonen mit Hilfe der Paalschen Reduktionsmethode auch dann gelingt, wenn das Ketoncarbonyl statt mit einer, mit einem fortlaufenden System

¹⁾ Dies entspricht einer Vergärung von 0.075 g Dextrose.

²⁾ B. 44, 2942 [1911].

mehrerer konjugierter Äthylenbindungen verknüpft ist. Es blieb noch übrig zu ermitteln, ob auch mehrfach ungesättigte Ketone mit Systemen gekreuzter Doppelbindungen, wie z. B. Dibenzal-aceton,



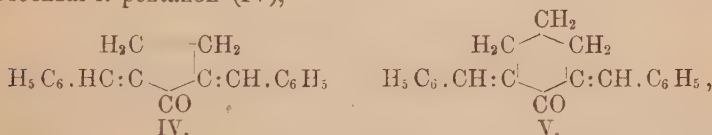
sich ebenso verhalten, oder ob bei ihnen der Verlauf der Reduktion durch die eigentümliche Verteilung der unverbrauchten Affinität, die für Systeme mit gekreuzten Doppelbindungen charakteristisch ist¹⁾, beeinflusst wird und statt zum gesättigten Keton zu dem um H_2 reicheren sekundären Alkohol führt. Ich habe deshalb eine Anzahl derartiger Verbindungen, die mir von meinen früheren Versuchen her noch zu Gebote standen, mit Wasserstoff und Palladiumkolloid geschüttelt, nämlich

Dibenzal-aceton, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I),

Dianisal-aceton, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (II),

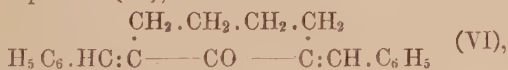
Di-*o*-cumarketon, $\text{HO} \cdot \text{H}_1\text{C}_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_1 \cdot \text{OH}$ (III),

Dibenzal-*R*-pentanon (IV),

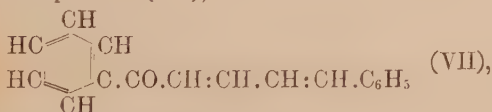


Dibenzal-*R*-hexanon (V),

Dibenzal-*R*-heptanon (VI),



Cinnamal-acetophenon (VII),



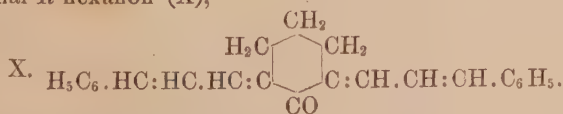
Benzal-cinnamal-aceton (VIII),



Dicinnamal-aceton (IX),



Dicinnamal-*R*-hexanon (X),



¹⁾ Vergl. A. 275, 152 ff.

Dabei hat sich Folgendes ergeben: Ein Teil dieser ungesättigten Ketone und zwar diejenigen, in denen sich auf jeder Seite der Carbonylgruppe nur eine Äthylen-Bindung befindet, ferner das alicyclische Dicinnamal-*R*-hexanon, wird auf diese Weise ebenso glatt in die gesättigten Ketone verwandelt, wie Cinnamal-aceton. Beim Cinnamal-acetophenon (VII) dagegen und noch mehr beim Benzal-cinnamal-aceton (VIII) und Di-cinnamal-aceton (IX) wird die Ausbeute an normalem Reaktionsprodukt beeinträchtigt durch die Bildung hochsiedender, harziger Substanzen, die ihren Eigenschaften nach ein erheblich größeres Molekulargewicht besitzen wie die Körper, aus denen sie hervorgegangen sind. Um sie näher zu untersuchen, fehlte es mir bisher noch an dem erforderlichen Material. Ich hoffe aber, meine Versuche nach dieser Richtung hin baldigst ergänzen zu können, denn ich beabsichtige mit Hrn. J. Wollemann zusammen aus Benzal-cinnamal-aceton und Di-cinnamal-aceton größere Quantitäten von 1.7-Diphenyl-heptan-3-on und 1.9-Diphenyl-nonan-5-on darzustellen, die uns zur Gewinnung von 1.7-Diphenyl-heptan und 1.9-Diphenyl-nonan dienen sollen.

Experimentelles.

Die Versuche wurden in allen Fällen unter ziemlich denselben äußeren Bedingungen durchgeführt. Da die Löslichkeit der untersuchten Ketone mit ihrem Sättigungsgrade steigt, ihr Schmelzpunkt dagegen fällt, wählte ich sie folgendermaßen:

Das Keton wurde in möglichst fein verteilter Form in Alkohol (in der Regel etwa der zehnfachen Menge) suspendiert, eine wäßrige Aufschlammung von 0.04—0.05 g kolloidalem Palladium hinzugefügt und unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt, bis nichts mehr davon absorbiert wurde. Dann wurde das Palladium durch einige Tropfen Kochsalzlösung und kurzes Erwärmen ausgeflockt, abfiltriert und der Alkohol im Dampfstrom abgeblasen. Dibenzyl-*R*-hexanon schied sich dabei in festem Zustande aus und konnte auf einem Filter gesammelt werden. Die übrigen gesättigten Ketone blieben flüssig; sie wurden mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Für die einzelnen untersuchten Verbindungen sei diese allgemeine Beschreibung des angewandten Verfahrens durch folgende nähere Angaben vervollständigt:

Dibenzyl-aceton (1.5-Diphenyl-pentan-3-on),



Bei der Reduktion des Dibenzalacetons scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen einer auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer

löslichen Verbindung ab, die in weißen Nadelchen vom Schmp. 126° krystallisiert und mit dem ausgeflockten Palladium zusammen abfiltriert werden kann¹⁾. Das Rohketon hinterläßt bei der Destillation einen nicht sehr beträchtlichen, gelblichen, nicht krystallisierenden Rückstand; es siedet unter 18 mm Druck bei 224°. Aus 25 g Dibenzalaceton werden etwa 20 g davon erhalten.

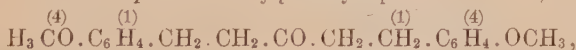
0.2228 g Sbst.: 0.6967 g CO₂, 0.1578 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.67, H 7.63.

Gef. » 85.28, » 7.92

Dibenzyl-aceton ist auf anderen Wegen bereits von v. Pechmann und Dünschmann²⁾, Fichter und Schieß³⁾, Harries und Gollnitz⁴⁾ dargestellt, aber nur von den erstgenannten etwas eingehender untersucht worden. Von charakteristischen Derivaten erwähnen sie das Oxim als eine in farblosen Nadeln vom Schmp. 92° krystallisierende Verbindung. Ein aus meinem Keton gewonnenes Vergleichspräparat stimmte in seinen Eigenschaften im ganzen mit ihren Angaben überein, nur seinen Schmelzpunkt fand ich etwas höher, bei 95—96°.

1.5-Di-*p*-methoxyphenyl-pentan-3-on,



bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als weiße Krystallmasse zurück. Aus Ligroin krystallisiert es in schönen, bei 52° schmelzenden Nadeln; größere Mengen davon werden jedoch bequemer durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, und zwar, da die reine Verbindung sehr leicht erstarrt, in einem Kolben mit ausgeschmolzener Vorlage. Irgend ein Nebenprodukt konnte ich bei der Verarbeitung von 15 g Dianisalaceton nicht auffinden.

0.1875 g Sbst.: 0.5251 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₃. Ber. C 76.47, H 7.44.

Gef. » 76.38, » 7.76.

¹⁾ Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C₃₁H₃₄O₂:

0.2700 g Sbst.: 0.8512 g CO₂, 0.1740 g H₂O.

C₃₄H₃₄O₂. Ber. C 86.08, H 7.17.

Gef. » 85.98, » 7.21.

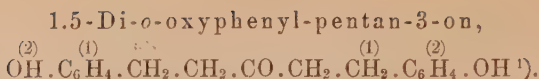
Versuche über ihre Konstitution habe ich wegen der geringen Menge, die ich bisher davon unter den Händen hatte, noch nicht anstellen können.

Eine isomere Verbindung vom Schmp. 171—172° haben Harries und Gollnitz bei der Reduktion von Benzal-benzyl-aceton mit Natriumamalga erhalten (A. 330, 235 [1904]).

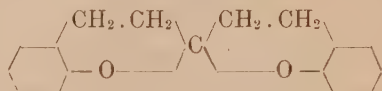
²⁾ A. 261, 187 [1891].

³⁾ B. 34, 1999 [1901].

⁴⁾ A. 330, 234 [1904].



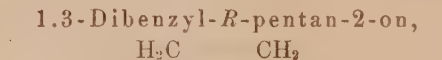
Das bei der Reduktion des Di-*o*-cumarketons entstehende Rohprodukt bildet ein farbloses, sehr zähflüssiges und nur sehr langsam erstarrendes Harz. Bei einem Versuch, es durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, verlor es Wasser und verwandelte sich in das dem 1.5-Di-*o*-oxyphenyl-pentan-3.3-diol entsprechende Doppeloxyd,



[»Tetrahydro-dipheno-spiropyran«²⁾], das unter 16 mm bei 217° als farbloses, sofort erstarrendes Öl überging und sich aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 110° absetzte.

0.1350 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

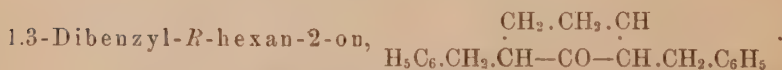
C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.40.
 Gef. » 80.71, 80.55, » 6.79, 6.57.



wurde zunächst als farbloses Öl, K_{p12}. 232—233°, erhalten, erstarrte aber beim Aufbewahren allmählich in derben Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 47° schmolzen. Nebenprodukte habe ich bei der Reduktion von 10 g Dibenzal-*R*-pentanon nicht beobachtet.

0.2456 g Sbst.: 0.7750 g CO₂, 0.1698 g H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.31, H 7.63.
 Gef. » 86.06, » 7.73.



Das Rohprodukt aus 25 g Dibenzal-*R*-hexanon krystallisiert aus heißem Alkohol in prächtigen, weißen und vollkommen einheitlichen Spießen, die bei 114° schmelzen; Ausbeute quantitativ.

0.2194 g Sbst.: 0.6946 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 86.28, H 7.97.
 Gef. » 86.34, » 8.00.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. A. Geyer.

²⁾ cf. Decker und Felser, B. **41**, 2997 [1908].

1.3-Dibenzyl-*R*-heptan-2-on,

2 g Dibenzal-suberon wurden in ca. 80 ccm Alkohol suspendiert einen Tag lang mit Wasserstoff und Palladiumkolloid geschüttelt. Dabei resultierte ein farbloses, sehr zähflüssiges Öl, das unter 28 mm vollkommen bei 261–262° übergang und die Zusammensetzung des Dibenzyl-suberons hatte.

0.3298 g Sbst.: 1.0384 g CO₂, 0.2526 g H₂O.

C₂₁H₂₄O. Ber. C 86.24, H 8.28.

Gef. » 85.87, » 8.56.

Phenyl-[δ -phenyl-*n*-butyl]-keton,

Das gesättigte Rohketon aus Cinnamal-acetophenon hinterläßt beim Fraktionieren unter vermindertem Druck (16 mm) nicht unbeträchtliche Mengen eines dunkelbraunen, zähen Harzes. Es destilliert bei 225–226°.

0.1672 g Sbst.: 0.5248 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.67, H 7.62.

Gef. » 85.60, » 7.92.

Sein Oxim, 1.5-Diphenyl-1-oximido-pentan, kann direkt aus der vom Palladium befreiten Reduktionsflüssigkeit durch Erwärmen mit Hydroxylamin gewonnen werden. Ich fügte auf 30 g Ausgangsmaterial eine Lösung von 20 g NH₂.OH, HCl und 20 g CO₃K₂ in 80 ccm Wasser hinzu, kochte einige Stunden auf dem Wasserbade und ließ dann den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Dabei schied sich das Oxim in Krystallkrusten ab, die, durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, wohlausgebildete, wasserhelle Prismen vom Schmp. 81–82° lieferten.

0.2680 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 742 mm; gemessen über Kalilauge 1:3).

C₁₇H₁₉ON. Ber. N 5.54. Gef. N 5.65.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Oxim ziemlich glatt in das Anilid der δ -Phenyl-valeriansäure umgelagert:



10 g Oxim wurden mit 100 ccm Äther übergossen, unter Kühlung und Umschütteln 8.5 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen hinzugefügt und 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde der Äther abdestilliert, der zähflüssige, braune Rückstand mit Wasser übergossen, einige Tage sich selbst überlassen, dekantiert und in Methylalkohol gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung setzten sich neben bräunlichen Öl-

tropfen reichlich farblose, atlasglänzende Krystallblättchen ab, die sich mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von Phenyl-valeriansäure-anilid identisch erwiesen.

Zur Darstellung dieses Vergleichspräparates hatte ich 1.96 g δ -Phenyl-valerylchlorid mit 30 ccm Äther verdünnt und vorsichtig 2 Mol. Anilin zutropfen lassen. Von dem unter lebhafter Reaktion gebildeten Anilinchlorhydrat filtrierte ich nach einigen Stunden ab und dunstete ein. Das Anilid blieb als weiße Krystallmasse zurück; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 89—90°.

0.1594 g Subst.: 0.4724 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₁₇H₁₉ON. Ber. C 80.58, H 7.56.

Gef. » 80.75, » 7.95.

1.7-Diphenyl-heptan-3-on,
C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.C₆H₅.

Die Ausbeute an rohem Diphenyl-heptanon betrug etwa die Hälfte des angewandten Benzal-cinnamal-acetons, der Rest blieb als bräunliches, klares Harz im Destillationsgefäß zurück. Das Destillat ging bei mehrmaligem Fraktionieren unter 14 mm scharf bei 230° über.

0.2406 g Subst.: 0.7530 g CO₂, 0.1836 g H₂O.

C₁₉H₂₂O. Ber. C 85.65, H 8.33.

Gef. » 85.35, » 8.54.

Das Semicarbazid-Kondensationsprodukt des neuen Ketons erhielt ich bei einem Reagensglas-Versuch nur in Form eines schweren, farblosen Öles. Gut krystallisiert und zur Identifizierung geeignet ist dagegen sein Phenyl-carbaminsäure-hydrazon,



Es setzt sich in weißen Nadelchen ab, wenn man 1.3 g Keton in 50 ccm Alkohol mit 1 g Phenylcarbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat, gelöst in einigen Kubikzentimetern Wasser, und der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumacetat-Lösung zusammenbringt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es sich beim Erwärmen ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig löst, bei 122—123°.

0.2364 g Subst.: 0.6776 g CO₂, 0.1608 g H₂O.

C₂₆H₂₉ON₃. Ber. C 78.13, H 7.32.

Gef. » 78.17, » 7.60.

1.9-Diphenyl-nonan-5-on [δ -Phenylvaleriansäure- α -keton], -
(H₅C₆.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂)₂CO.

Auch Dicinnamal-aceton wird beim Schütteln mit Wasserstoff und Palladiumkolloid zum großen Teil in ein nicht destillierbares, zähes Harz verwandelt; nur etwa 50% davon gehen in die gesättigte Verbindung über. Diese bildet ein farb- und geruchloses Öl. Sie kochte nach wiederholtem Fraktionieren unter 13 mm bei 258—260°

und erstarrte im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer weißen, bei Zimmer-temperatur wieder schmelzenden Krystallmasse.

0.2360 g Subst.: 0.7404 g CO₂, 0.1986 g H₂O.

C₂₁H₂₆O. Ber. C 85.66, H 8.91.

Gef. » 85.57, » 9.41.

Oxim und Semicarbazon des Ketons konnte ich wieder nur in flüssiger Form erhalten. Das Phenylcarbaminsäure-hydrazon krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen, seidengläänzenden Nadeln vom Schmp. 129—130°.

0.2134 g Subst.: 0.6162 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₂₃H₃₃ON₃. Ber. C 78.62, H 7.78.

Gef. » 78.75, » 8.07.

2.6-Di-ω-phenylpropyl-*R*-hexanon,

H₂C . CH₂ . CH₂

H₅C₆ . H₂C . H₂C . H₂C . CH . CO . CH . CH₂ . CH₂ . CH₂ . C₆H₅.

Farbloses, zähflüssiges Öl, Sdp. 276—278°; beim Verarbeiten von 20 g Dicinnamal-*R*-hexanon blieb nur ein minimaler, nicht destillierbarer Rückstand.

0.2396 g Subst.: 0.7580 g CO₂, 0.1982 g H₂O.

C₂₄H₃₀O. Ber. C 86.17, H 9.05.

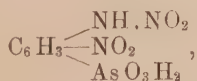
Gef. » 86.28, » 9.25.

9. L. Benda: Über die Nitrierung der Arsanilsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1911.)

Bei der Nitrierung von Arsanilsäure¹⁾ mit 1 Mol. »Nitriersäure« in schwefelsaurer Lösung entsteht neben Diazo-arsanilsäure und Mononitro-arsanilsäure eine nicht diazotierbare, sodalösliche, braungelb gefärbte Verbindung. Nitriert man mit 2 Molekülen »Mischsäure« in monohydratischer Schwefelsäure bei 10—15°, so bildet sich — neben wenig Trinitranilin — vorwiegend die eben erwähnte Substanz. Es gelang, sie in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse (C₆H₆O₇N₃As) konnte eine im Kern zweifach nitrierte Arsanilsäure oder aber eine im Kern mononitrierte und arsinierte Diazobenzolsäure (Nitramin),



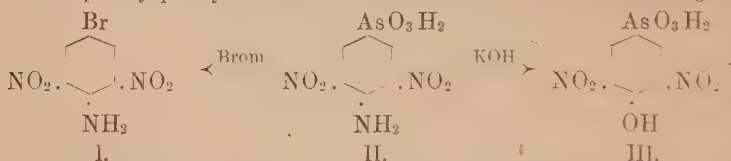
vorliegen.

¹⁾ Die Acet-arsanilsäure verhält sich ebenso.

Letzteres war nach der Entstehungsweise der Verbindung in schwefelsaurer Lösung wenig wahrscheinlich, jedoch nicht von vornherein auszuschließen, da nach Bamberger und seinen Schülern negativ substituierte Nitramine eine verhältnismäßig hohe Stabilität, d. h. eine geringe Isomerisationstendenz (Umlagerung in Kern-nitrierte Aniline) besitzen ¹⁾.

Für alle Fälle wurde der Konstitutionsbeweis unter Ausschluß von solchen Agenzien geführt, die im allgemeinen diese Umlagerung bewirken bzw. begünstigen. Er gelang auf zwei verschiedenen Wegen.

Zunächst konnte die Verbindung durch Einwirkung von Brom in sodaalkalischer Lösung in das von Austen ²⁾ beschriebene *p*-Bromo-,*o*-dinitranilin (I) übergeführt werden. Damit war bewiesen, daß beide Nitrogruppen im Kern und zwar in *meta*-Stellung zum Arsen-säurerest stehen (II). Ferner ließ sich die Substanz durch Behandlung mit 10-prozentiger Kalilauge (mit 40—50-proz. Kalilauge trat tiefergehende Zersetzung ein) in eine Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure ³⁾ umwandeln, die sich als identisch erwies mit der früher ⁴⁾ beschriebenen, aus der *p*-Oxy-phenyl-arsinsäure erhaltenen Dinitro-Verbindung III:



Die auffallende Tatsache, daß die neue Verbindung, die also als

4-Amino-3,5-dinitro-phenyl-1-arsinsäure

anzusprechen ist, sich unter keinen Bedingungen diazotieren läßt ⁵⁾, veranlaßte mich, einige andere Trisubstitutions-Produkte des

¹⁾ A. 311, 99 (Hoff).

²⁾ B. 9, 919 [1876].

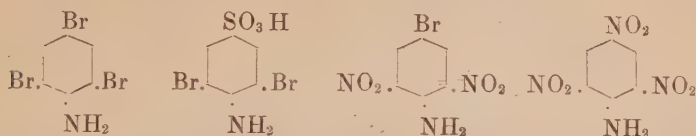
³⁾ Unter den gleichen Bedingungen (Erwärmen mit 45-prozentiger Kalilauge auf etwa 90°), unter denen Mononitro-arsanilsäure und 5-Nitro-2-amino-phenyl-1-arsinsäure quantitativ in die entsprechenden Nitro-oxy-phenyl-arsinsäuren übergehen (B. 44, 3295, 3451 [1911]), wird die oben beschriebene Dinitro-arsanilsäure unter Aufspaltung des Benzol-Ringes zersetzt. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches entweicht Blausäure. — Hierauf bezügliche Versuche zeigten, daß die intermediär entstehende Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure durch starke Kalilauge zerstört wird.

⁴⁾ B. 44, 3446 [1911] und D. R.-P. 224953 (Höchst).

⁵⁾ Mischt man z. B. die Lösung ihres Natriumsalzes mit Natriumnitrit und läßt dann in verdünnte Mineralsäure einlaufen (unter welchen Bedingungen die Mononitro-arsanilsäure quantitativ diazotiert wird), so läßt sich keine Spur einer Diazoverbindung nachweisen; ebenso wenig gelang es, die Verbindung in konzentrierter schwefelsaurer oder konzentrierter salpetersaurer Lösung (s. Witt, B. 42, 2953 [1909]) mit Nitrose zu diazotieren.

Anilins — gleicher Stellung — auf ihre Diazotierbarkeit zu prüfen.

Folgende Verbindungen wurden untersucht:



Kleine Mengen der betreffenden Substanz wurden in feinst gepulverten Zustände in die in einer Reibschale befindliche Nitrose (Überschuß) unter Rühren eingetragen und nach erfolgter Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde mit Eis verdünnt und mit R-Salz geprüft¹⁾.

Es ergab sich, daß die Dibrom-sulfanilsäure²⁾ und das Tribrom-anilin sich sehr leicht, das Brom-dinitranilin sich nur träge und unvollständig diazotiert, daß aber das Trinitranilin überhaupt nicht reagiert. Daraus geht hervor, daß die Diazotierbarkeit von 2.4.6-Trisubstitutions-Produkten des Anilins im wesentlichen von der Natur der Substituenten abhängt in dem Sinne, daß zwei Nitrogruppen in 2.6-Stellung die Diazotierbarkeit zwar beeinträchtigen, letztere aber erst dann gänzlich verschwindet, wenn die *para*-Stellung zur Aminogruppe durch die Nitrogruppe oder — wie in der Dinitro-arsanilsäure — durch AsO_3H_2 besetzt ist³⁾. Es ist wohl anzunehmen, daß die Sulfogruppe sich in dieser Beziehung wie die Arsinsäuregruppe verhält, daß also auch die — nicht bekannte —

¹⁾ Nach Witt (loc. cit.) übt Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure eine diazotierende Wirkung nicht aus; die Diazotierung erfolgt vielmehr erst beim Verdünnen mit Eis bzw. Wasser. Dieser Ansicht muß entgegengehalten werden, daß man *p*-Nitranilin unter Ausschluß von Wasser mit Nitrose diazotieren kann. Daß das auf diese Weise hergestellte »Nitrazol« (D. R. P. 97933) tatsächlich die Diazoverbindung als solche und nicht etwa ein Produkt enthält, welches erst bei der Berührung mit wäßrigen Lösungen (der Komponenten) in Diazoverbindung übergeht, läßt sich durch einen einfachen Versuch nachweisen: Man bringt trocknes Nitrazol mit den absolut-alkoholischen Lösungen von Azofarbstoff-Komponenten zusammen; es entstehen ohne weiteres die entsprechenden Farbstoffe; auch beim Eintragen von Nitrazol in geschmolzenes α -Naphthylamin bildet sich Farbstoff.

²⁾ Die Dibrom-sulfanilsäure läßt sich auch in wäßriger Lösung leicht diazotieren.

³⁾ Dinitraniline, in denen die *para*-Stellung — wie im 2.6-Dinitranilin — oder eine der *ortho*-Stellungen — wie im 2.4-Dinitranilin — unbesetzt ist, sind bekanntlich mit Nitrose diazotierbar.

Dinitro-sulfanilsäure zu den nicht diazotierbaren Anilin-Derivaten gehören dürfte¹⁾.

Über Derivate der Dinitro-arsanilsäure, insbesondere über Reduktionsprodukte dieser Verbindung, soll später berichtet werden.

Experimentelles.

Darstellung von Dinitro-arsanilsäure,



44 g Arsanilsäure werden bei 5—10° in 120 ccm Monohydrat eingeührt. Man läßt dann unter 5° 56 g Mischsäure (von 44.7 Gewichtsproz. HNO_3) eintropfen und steigert die Temperatur auf 10—15°, sobald alle Mischsäure eingetragen ist. Man erhält eine klare, braune, nicht schäumende Lösung²⁾. Nach 3-stündigem Rühren gießt man diese auf 500 g Eis aus. Das rohe Nitrierungsprodukt scheidet sich als amorphes, bräunlich-gelbes Pulver ab. Man filtriert. Das Filtrat enthält Diazo-arsanilsäure; es gibt mit *R*-Salz eine rote, mit Resorcin eine gelbe Färbung³⁾.

Der Rückstand wird in kalter, doppeltnormaler Soda-Lösung aufgenommen. Die Lösung ist nicht klar; sie wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Beim Eindunsten des ätherischen Auszuges hinterbleiben braune, bläulich schimmernde Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 187—188°⁴⁾ übergehen und sich nach Eigenschaften und Analyse als *symm.*-Trinitranilin erwiesen.

¹⁾ Es wäre von Interesse, auch den Einfluß der Carboxylgruppe zu studieren.

²⁾ Die Temperatur darf keinesfalls bis 17° steigen, da dann schon Gasentwicklung auftritt; andererseits muß die Temperatur über 10° gehalten werden, sonst enthält das Endprodukt erhebliche Mengen von Mononitro-arsanilsäure.

³⁾ Diese Diazoverbindung ist nicht etwa diazotierte Mononitro-arsanilsäure, denn sie verändert sich nicht beim Behandeln mit Mineralsäurebindenden Mitteln, während die Mononitro-diazo-arsanilsäure hierbei in Monooxy-diazo-arsanilsäure übergeht, die mit Resorcin rot, mit *R*-Salz nur in ganz konzentrierter Lösung (violett) kuppelt (B. 44, 3579 [1911]).

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde der Schmelzpunkt des 2.4-Dinitranilins, den verschiedene Autoren verschieden angeben (187—188° Hentschel, J. pr. [2] 34, 427; 182° Schaumann, B. 12, 1345 [1879]; 176° Bamberger, Dietrich, B. 30, 1253 [1897]), einer Prüfung unterzogen. Ein aus 1.2.4-Chlor-dinitro-benzol hergestelltes Präparat wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert; die drei letzten Krystallisationen schmolzen bei 176° (unkorr.).

0.1455 g Sbst.: 0.1701 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 27 l cem N (19°, 719 mm).

C₆H₄O₆N₄. Ber. C 31.55, H 1.75, N 24.56.

Gef. » 31.69, » 2.06, » 24.28.

Die durch das Ausschütteln mit Äther geklärte Soda-alkalische Lösung wird mit 2-n. Schwefelsäure gefällt. Die neue Verbindung scheidet sich in Form von goldglänzenden Blättchen ab. Man löst sie nochmals in Soda, fällt nun mit Essigsäure und krystallisiert schließlich aus 50-prozentiger Essigsäure um. Man erhält die Dinitro-arsanilsäure als bräunlichgelbe, glänzende Nadeln oder Blätter, die leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Natriumacetat, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren sind. Bringt man einige Kryställchen auf starke (40—50-prozentige) Kalilauge, so färben sie sich zunächst violett, die Farbe schlägt aber rasch nach Braunrot um. Beim Erwärmen mit Alkali wird Ammoniak abgespalten; starke Lauge bewirkt tiefergehende Zersetzung (s. a. Fußnote 3 zu S. 54).

Die Verbindung zeigte die für Dinitraniline charakteristische Rotfärbung mit alkoholischem Kali nicht¹⁾. Sie ist nicht diazotierbar.

0.1628 g Sbst.: 0.1430 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 16.0 cem N (12°, 698 mm). — 0.1796 g Sbst.: 0.0915 g As₂S₅. — 0.2339 g Sbst.: 0.1221 g As₂S₅.

C₆H₆O₇N₃As. Ber. C 23.45, H 1.95, N 13.68, As 24.43.

Gef. » 23.96, » 2.26, » 13.83, » 24.63, 25.03.

Einwirkung von Brom auf Dinitro-arsanilsäure in sodaalkalischer Lösung.

10 g Substanz werden in 400 cem 2-n. Soda-Lösung gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Es scheiden sich orangegelbe Flocken ab. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit viel Wasser und krystallisiert den Rückstand (der in Äther löslich ist) aus Alkohol um. Man erhält feurig-orange gefärbte Nadeln, die bei 158°²⁾ schmelzen und sich als 4 Br 2.6-Dinitranilin erweisen.

¹⁾ Nach Bamberger und Hoff (A. 311, 108) versagt auch beim 2.6-Dinitranilin diese Reaktion, vermutlich aus Gründen der Raumbehinderung.

²⁾ Austen, B. 9, 919 [1876], gibt 160° an. Der Schmelzpunkt meines Präparates (158° uncorr.) änderte sich auch durch abermaliges Umkrystallisieren nicht.

0.1434 g Sbst.: 0.1441 g CO₂, 0.0219 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 21.0 ccm N (17°, 712 mm).

C₆H₄O₄N₃Br. Ber. C 27.48, H 1.53, N 16.0.

Gef. » 27.40, » 1.71, » 15.9.

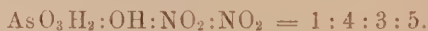
Einwirkung von 10-prozentiger Kalilauge auf Dinitro-arsanilsäure.

8 g Dinitro-arsanilsäure werden in 80 ccm Kalilauge (von 10 Vol.-Proz.) gelöst und in einem mit einem Kühlrohr versehenen Kölbchen so lange auf etwa 90° erhitzt (ca. 1½ Stunden), bis die Ammoniak-Entwicklung nahezu aufgehört hat. Dann kühlt man ab und übersättigt mit 20 ccm Salzsäure (von 1.185 spez. Gewicht). Es scheidet sich ein schwach bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in schwach gelblich gefärbte, glänzende Blätter übergeführt wird.

Das Produkt löst sich in Wasser sowie in Alkohol mit gelber, in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit nach braunrot umschlägt, auf weiteren Zusatz von Hydrosulfit sich wieder aufhellt und dann verschwindet. Fügt man zu der Lösung der Substanz in normaler Natronlauge Alkohol im Überschuß, so fällt das Natriumsalz in eigelben Nadelchen aus; das auf ähnlichem Wege erhältliche Kaliumsalz ist orangerot gefärbt. Erwärmt man die Verbindung mit Kalilauge von 40—50 Vol.-Proz. auf 90—100°, so wird sie unter Ammoniak-Abspaltung zersetzt.

Im Schmelzpunktsröhrchen hoch erhitzt, verpufft die Substanz unter Feuererscheinung.

Nach ihrem chemischen Verhalten, Löslichkeitsverhältnissen und Aussehen ist die Verbindung identisch mit der früher beschriebenen^{*)} Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure,



0.1214 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 711 mm).

C₆H₅O₃N₂As. Ber. N 9.23. Gef. N 9.20.

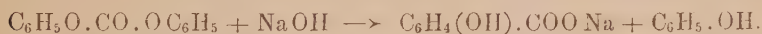
Die Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure färbt Wolle in saurem Bade in rein gelben Tönen an. Die Färbungen sind weit intensiver, als die mit Hilfe der isomeren Säure (AsO₃H₂:OH:NO₂:NO₂ = 1:2:3:5). B. 44, 3296 [1911], erhältlichen.

^{*)} B. 44, 3448 [1911] und D. R.-P. 224953 (Höchst).

10. C. H. Sluiter: Das Phenyl-natrium-carbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese.

(Eingegangen am 22. Dezember 1911.)

Die Annahme, daß Phenylnatriumcarbonat im geschlossenen Rohr bei 120° sich unmittelbar in Natriumsalicylat umlagert, haben Lobry de Bruyn¹⁾ und später Tiemstra²⁾ auf Grund der großen Dissoziationsspannung von Kohlendioxyd bei Temperaturen oberhalb 85° bestritten. Diese Forscher behaupteten, daß Kohlendioxyd sich zwischen das *o*-Wasserstoffatom und *o*-Kohlenstoffatom des Kernes im Natriumphenolat einschiebe, indem sich Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(O Na).CO.OH$, statt des gewöhnlichen Natriumsalicylats, $C_6H_4(OH).CO.ONa$, bilde. Inwiefern die Konstitution des erhaltenen Natriumsalzes bewiesen ist, darüber will ich hier nicht urteilen. Wohl aber deuten die von Moll van Charante³⁾ erhaltenen Resultate der Analyse der Umwandlungsprodukte des Phenylnatriumcarbonats, die nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr erhalten werden, auf eine sehr verwickelte Reaktion hin. Sie geben wenig Hoffnung, daß auf diese Weise eine befriedigende Lösung des Problems zu erzielen ist. Günstiger findet man die Verhältnisse, wenn man Phenyl-natrium-carbonat oberhalb 100° bei einer Reaktion intermediär entstehen läßt und alsdann die Umwandlungsprodukte analysiert. Eine derartige Reaktion liegt in der Bildung des Natriumsalicylats aus Diphenylcarbonat und Natriumhydroxyd vor:



Diese Reaktion hat Hentschel⁴⁾ zuerst untersucht. Bei genauer Analyse der Umwandlungsprodukte dieser Stoffe bei 160° im Stickstoffstrom fand ich, daß außer den oben genannten Körpern auch freies Kohlendioxyd, Natriumphenolat und Natriumcarbonat sich gebildet hatten, während ein Teil des in molekularer Menge angewandten Diphenylcarbonats unverändert geblieben war. Offenbar sind Kohlendioxyd und Natriumphenolat entstanden durch teilweise Zersetzung des intermediär gebildeten Phenylnatriumcarbonats, das sich zum anderen Teile in Natriumsalicylat umgelagert hatte. Daß dieser letztere Stoff durch Einschiebung von Kohlendioxyd in das Natriumphenolat, wie Lobry de Bruyn und Tiemstra behaupten, hier entstanden sei, ist nicht anzunehmen, weil das gesamte Kohlendioxyd in zwei bis drei Minuten mit dem Stickstoff fortgeführt

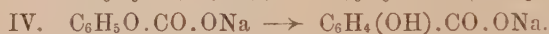
¹⁾ R. **23**, 386 [1904]. ²⁾ B. **38**, 1375 [1905]. ³⁾ R. **27**, 58 [1908].

⁴⁾ J. pr. [2] **27**, 43 [1883].

wird, so daß die Konzentration an diesem Körper sehr gering ist. Das Natriumcarbonat muß entstanden sein bei der Einwirkung von zwei Molekülen Natriumhydroxyd auf ein Molekül Diphenylcarbonat unter Bildung von zwei Molekülen Phenol. Auch hier ist durch die geringe Konzentration von Kohlendioxyd keine nennenswerte Bildung von Natriumcarbonat aus dem absolut trocknen Natriumhydroxyd in zwei bis drei Minuten anzunehmen. Gleichzeitig ist hiermit erklärt, daß ein Teil des Diphenylcarbonats unverändert bleibt. Wir haben es also mit folgenden beiden Reaktionen des Diphenylcarbonats zu tun:



Das nach II gebildete Phenylnatriumcarbonat setzt sich in folgender Weise um:



Aus der Analyse des erhaltenen Gemenges erhellt, daß Phenylnatriumcarbonat bei 160° unter atmosphärischem Druck sich zu ungefähr 60 % nach III zersetzt, und sich zu 40 % nach IV umlagert. Phenylnatriumcarbonat kann also ein Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese sein.

Experimenteller Teil.

Da der Schmelzpunkt des Diphenylcarbonats an verschiedenen Stellen zu 88° (z. B. in den meisten Lehrbüchern) und bisweilen zu 78° angegeben wird¹⁾, habe ich einige Konstanten dieses Stoffes so genau wie mir möglich war bestimmt. Das aus Phosgengas und Phenol erhaltene Produkt wurde öfters aus Alkohol umkrystallisiert und dann in 6 Fraktionen destilliert. Sowohl der durch Umkrystallisation erhaltene Körper, wie die erste und letzte Fraktion des Destillats schmolzen bei 78.2–78.4°, mit dem Thermometer in der Schmelze gemessen.

0.1826 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.5150 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.90, H 4.67.

Gef. » 72.93, 72.98, » 4.60, 4.73.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Depression in Nitrobenzol (molekulare Gefrierpunktserniedrigung 70) bei Konzentrationen von ± 1.5–5 % ergab:

Ber. M 214.0. Gef. M 212.6, 211.4, 217.4.

Das spezifische Gewicht des festen Körpers bei 14° betrug 1.272 und das der Schmelze bei 100° 1.1032 (bestimmt nach Eykman).

¹⁾ u. a. Hedenström, B. 35, 3434 [1902].

Die Reaktion mit Natriumhydroxyd (puriss. e natrio) wurde ausgeführt in einem weiten Reagensrohr, das mit einem Stopfen verschlossen war, der zur Anbringung eines tief eingesetzten Thermometers und eines Zu- und Abführrohres von reinem, trockenem Stickstoff dreifach durchbohrt war. Die entweichenden Gase passierten zur Kondensation von mitgerissenen Spuren Phenol zuerst ein horizontales, mit fließendem Wasser gekühltes Reagensrohr und traten dann in einen Absorptionsapparat für Kohlendioxyd.

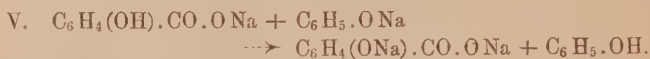
Für eine große Anzahl von Versuchen wurden genau molekulare Mengen Natriumhydroxyd mit 5–10 g-Diphenylcarbonat abgewogen und unter Abschluß von Feuchtigkeit in das Reaktionsrohr gebracht. Dann wurde ein vorher auf 120° erhitztes Graphitbad um dieses Rohr geschoben und auf dieser Temperatur gehalten.

Nachdem das Diphenylcarbonat geschmolzen war, trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, indem sich Kohlendioxyd entwickelte und die Innentemperatur auf 160° stieg. Nach 2–3 Minuten hatte die Gasentwicklung ganz aufgehört; alsdann wurde das Graphitbad entfernt. Nachdem der Stickstoffstrom, der von Anfang an durchgeleitet worden war, das gesamte Kohlendioxyd in den Absorptionsapparat geführt hatte, wurde der rein weiße Inhalt des Reaktionsrohrs mit absolutem Äther in die Hülse eines Soxhlet-Apparats gespült und geraume Zeit mit Äther extrahiert. Die Natriumsalze blieben dann zurück (die Unlöslichkeit von Natriumphenolat und -salicylat in absolutem Äther wurde durch besonderen Versuch festgestellt), während Phenol und unzersetztes Diphenylcarbonat sich lösten. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit verdünnter Lauge aufgenommen, vom ungelösten Diphenylcarbonat abfiltriert (Schmp. 78°) und das Phenol im Filtrat nach Seubert mit Bromwasser titriert. — Die Natriumsalze wurden, nachdem der Äther völlig verdampft war, in wenig Wasser gelöst. Es entwich dabei kein Kohlendioxyd, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn noch Phenylnatriumcarbonat anwesend gewesen wäre. Diese Lösung wurde im geschlossenen Kolben durch Zufluß von Schwefelsäure aus einem Scheidetrichter angesäuert. Das aus Natriumcarbonat entstandene Kohlendioxyd wurde von einem Kohlendioxydfreien Luftstrom über Chlorcalcium und dann in einen Absorptionsapparat für Kohlendioxyd geleitet. Aus dem Inhalt des Kolbens setzte sich nach längerem Stehen in der Kälte fast die gesamte Salicylsäure rein weiß ab. Im Filtrat wurde das Natriumphenolat wie oben mit Bromwasser titriert.

Vorher ausgeführte Analysen mit künstlichen Gemengen der genannten Stoffe ergaben, daß bei vorsichtiger Manipulation der Fehler für die Phenolbestimmung innerhalb 0.01 g blieb, während für die Salicylsäure infolge ihrer Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure 0.05 g zu wenig gefunden wurde,

wenn nach dem Ansäuern die Flüssigkeitsmenge 50—60 cem beträgt. Diese Menge muß von dem Natriumphenolat abgezogen werden, weil aus Salicylsäure mit Bromwasser auch ein Tribromkörper ausfällt.

Schließlich habe ich geprüft, ob ein Gemenge von Natriumsalicylat und Natriumphenolat bei 160° durch Zersetzung des Salicylats etwa Kohlendioxyd abspalte. Das war innerhalb von 30 Minuten nicht nachweisbar. Wohl hatte sich eine Spur Phenol gebildet, was auf die Anwesenheit von Dinatriumsalicylat deutet nach der Gleichung:



Dies erklärt die kleine Differenz an Natriumphenolat im Vergleich zu dem während der Reaktion entwichenen Kohlendioxyd, indem ein kleiner Überschuß an Phenol bei den Umsetzungen I und II entsteht. Zur Kontrolle wurden immer die für die sechs Reaktionsprodukte gefundenen Zahlen summiert, und bei gut geführter Operation fand ich so höchstens eine Differenz von 0.1 g im Vergleich zur Ausgangsmenge, wie ein Beispiel der vielen ausgeführten Analysen zeigen möge:

Ausgegangen wurde von 1.10 g NaOH und 5.88 g $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Gefunden	Ber. aus Kohlendioxyd
Entwickeltes Kohlendioxyd nach III . . .	= 0.37 g —
Na_2CO_3 (berechnet aus Kohlendioxyd nach I) = 0.70 »	—
Phenol (ausgeäthert)	= 2.56 » 2.53 g
Natriumphenolat	= 0.94 » 0.98 »
Natriumsalicylat (berechnet aus Salicylsäure) = 0.90 »	—
Unzersetztes Diphenylcarbonat	= 1.40 » 1.41 »
Total	= 6.87 g Ber. 6.98 g

Hier wurden also 0.04 g Natriumphenolat weniger gefunden als aus dem nach III entwickelten Kohlendioxyd zu erwarten war. Soviel hat sich nach V umgesetzt, denn es wurde 0.03 g Phenol mehr gefunden, als aus dem nach I, II und III entwickelten Kohlendioxyd zu erwarten gewesen wäre.

Unabhängig von der Umsetzung nach V folgt aus dieser Analyse, daß von dem umgesetzten Diphenylcarbonat 31 % nach I und 69 % nach II reagiert haben. Das intermediär entstandene Phenylnatriumcarbonat hat sich zu 60 % nach III zersetzt und zu 40 % nach IV umgelagert. Aus den anderen ausgeführten Analysen ergab sich, daß sich das Verhältnis dieser Umsetzungen bisweilen um einige Prozente infolge der etwas anderen Reaktionstemperatur bei größeren oder kleineren Mengen der Ausgangsstoffe zu verschieben vermag.

Chem. Laboratorium der Höheren Bürgerschule in s'Hertogenbosch, N.-Brabant, Dezember 1911.

11. Otto Ruff und Ewald Gersten: Über das Triferro-carbid (Zementit) Fe_3C .

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

In einer Arbeit über das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen¹⁾ wies Otto Ruff darauf hin, daß eine einwandfreie direkte Bestimmung der thermischen Größen des reinen Eisencarbids Fe_3C eine der wichtigsten Aufgaben für die Chemie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen sein müßte. Die Diskussion des von ihm aufgestellten Zustandsdiagramms führte zu dem Schluß, daß die Carbide des Eisens noch über 700° hinaus endotherme Verbindungen sein dürften; denn es genüge, ein Eisen, welches das Triferrocarbid in fester Lösung enthielt, längere Zeit auf etwa 700° zu halten, um einen vollständigen Zerfall des in ihm gelösten Carbids in γ -Eisen und Graphit herbeizuführen; hinzu komme noch, daß auch die Bildung des α -Eisens aus dem γ -Eisen eine ganz erhebliche Wärmeentwicklung zur Folge habe.

Diesen Ableitungen widersprachen experimentelle Untersuchungen von Campbell²⁾, der die molekulare Bildungswärme eines, wenn auch nicht ganz reinen Eisencarbids zu $+8494$ Cal. bei Zimmertemperatur bestimmt hatte.

Campbell war dabei so vorgegangen, daß er die Wärmetönung ermittelte, die bei der Lösung von Eisencarbid in schwach salzsaurer Kupferchlorid-Lösung³⁾ auftrat. Das von Campbell benutzte Carbid enthielt 6.625–6.646% C, 93.255% Fe und 0.026% P (theor. 6.67% C, 93.33% Fe).

Unterstützt wurde das Ergebnis der calorimetrischen Messungen Campbells⁴⁾ durch Berechnungen von Schenk, Semiller und Falcke⁵⁾, die aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten des als univariant angenommenen Systems



die Bildungswärme des Eisencarbids zu $+8940$ Cal. berechnet hatten.

¹⁾ Otto Ruff, Über das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Metallurgie 8, Heft 15 u. 16, S. 4.

²⁾ E. D. Campbell, Über reines Eisencarbid, Am. 18, 836–847; C. 1897, 1, 157.

³⁾ Die Bedenken Jeriomins (Z. El. Ch. 17, 94), daß bei diesem Verfahren infolge Bildung von Kohlenwasserstoffen falsche Werte erhalten werden, finden wir völlig berechtigt.

⁴⁾ Campbell, The Journ. of the Iron and Steel Ind. 59, 217 [1901].

⁵⁾ Schenk, Semiller und Falcke, B. 40 1722 [1907].

Gegen die Berechnungen von Schenk, Semiller und Falcke wurden von S. Hilpert und J. Beyer¹⁾ berechnigte Einwendungen gemacht, welchen zufolge die Möglichkeit, daß hier doch ein bivalentes System vorliege, infolge Fehlens von genaueren Angaben über die chemische Untersuchung des Materials nicht ausgeschlossen erscheint.

Um diese Widersprüche in den verschiedenen Beobachtungen und Berechnungen beseitigen zu helfen, haben wir eine neue Untersuchung des Eisencarbids unternommen, deren Ergebnis wir in vorliegender Arbeit im einzelnen weiter unten mitteilen; doch mag hier schon vorausgeschickt werden, daß es sich mit den Erwartungen von Otto Ruff in Übereinstimmung befindet. Das Triferrocarbid erwies sich als endotherm mit einer Bildungswärme von -15.1 Cal.

Triferro-carbid (Fe_3C).

Darstellung. Bei der Bereitung des Triferrocarbids wurde einer Methode der Vorzug gegeben, die Werkmeister²⁾ als die günstigste mit einer Ausbeute von ca. 48% der Schmelze an Carbid bezeichnet hat, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die an Kohlenstoff gesättigte Eisenschmelze im Gasofen auf intensive Weißglut gebracht, dann aus dem Ofen gehoben und auf eine große Eisenplatte ausgegossen wird, wobei sie sich rasch auf Dunkelrotglut abkühlt, um dann nur langsam weiter zu erkalten. Die Abkühlung des Schmelzflusses erfolgt bei Berührung mit der kalten Platte so rasch, daß der größte Teil des in der Schmelze enthaltenen Carbids vor dem Zerfall bewahrt bleibt und als solches, zum Teil in Krystallen von erheblicher Größe, erhalten wird.

Das verwendete Roheisen, das uns von Hrn. Prof. Goerens, Aachen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt war, hatte folgende Zusammensetzung:

C 4.13	Mn 0.15
Si 0.074	P 0.20
S 0.006	Cu 0.005

Von diesem Roheisen wurden 1000 g mit 100 g gepulverter Bogenlampen-Kohle gemischt, in einen großen hessischen Tiegel gebracht und oben mit einer Schicht aus gepulverter Kohle bedeckt. Der Tiegel wurde in einem Rößler-Ofen auf hellste Weißglut gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde der Tiegel aus dem Ofen gehoben und die

¹⁾ S. Hilpert und J. Beyer, Über Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul, B. 44, 1618 [1911].

²⁾ Werkmeister, Dissertation: Über die Bildung und den Zerfall von Eisencarbid und die gasförmigen Produkte der Einwirkung von Mineralsäuren. Karlsruhe 1910.

Schmelze auf eine große Eisenplatte gegossen, die auf dem kalten Steinfußboden lag. Die erkaltete Schmelze bestand aus mehreren dünnen Platten und einigen rundlichen, taubeneigroßen Stücken, die zusammen nach Reinigung von anhaftender Oxyd- und Schmutzschicht 720 g wogen. Eine zweite, in gleicher Weise behandelte Probe von 1000 g Roheisen lieferte 760 g gereinigte Schmelze. Beide Schmelzen wurden nun möglichst zerkleinert und in bedeckten großen Filterstutzen von 10 l Inhalt mit ca. 5 l *n*-Essigsäure 4 Wochen lang behandelt. Es wurde täglich mehrmals umgerührt und die Säure nach Bedarf erneuert. Dann wurde das Material im Stahlmörser möglichst zerkleinert und erneut einer mehrwöchentlichen Behandlung mit $\frac{1}{5}$ -Salzsäure unterworfen. Zur Reinigung des ziemlich fein gepulverten Rückstandes wurde in einer Probe versucht, den noch beigemengten Kohlenstoff durch Ausschütteln mit Acetylentetrabromid zu entfernen. Schneller und weitaus besser aber führte mehrfaches Schlämmen mit Wasser zum Ziele. Die Probe wurde sorgfältig mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Gesamtkohlenstoff-Bestimmung des Materials ergab 6.67% und 6.77% C, im Mittel also 6.72% C (Theorie 6.67% C). Eine Bestimmung des Graphitgehaltes ließ nicht eine Spur von Graphit erkennen.

Nachdem so festgestellt war, daß auf diesem Wege ein reines Eisencarbid, reiner als es bisher dargestellt worden war, gewonnen werden konnte, wurde eine größere Menge des weitmöglichst gepulverten Eisens zu reinem Eisencarbid verarbeitet. Die Analysen bestätigten die Reinheit des Präparates. Die Verbrennung mit Chromsäure-Schwefelsäure im Corleis-Kolben ergab:

6.676, 6.69, 6.70% C, im Mittel also 6.689% C (theor. 6.67% C).

Zwei Eisenbestimmungen, gewichtsanalytisch als Fe_2O_3 ergaben:

93.25, 93.30% Fe, im Mittel 93.275% Fe (theor. 93.33% Fe).

Eigenschaften. Das so gewonnene Eisencarbid zeigte ein dunkelgraues, in einzelnen Proben auch bronzefarbenes Aussehen und bestand zum größten Teil aus Bruchstücken sphärolithischer Aggregate, deren nadlige Einzelkrystalle rhombisch oder triklin sein dürften (Groth, Chemische Krystallographie I, 756 [1906]); sie waren sehr spröde und ließen sich mit einigem Druck schon auf der Hand zerreiben. Die größten Bruchstücke hatten einen Durchmesser von ungefähr 1.5–2.5 mm und wurden zur Härtebestimmung benutzt. Durch Ritzversuche mit der mineralogischen Härteskala wurde ermittelt, daß Härte III (Calcit) noch ganz schwach von dem Carbid geritzt wurde, während die nächste Härtenummer das Carbid schon erheblich angriff. Die Härte des Carbids liegt danach etwas über 3 und dürfte etwa 3.2–3.3 betragen. Es ist demnach zweifellos nicht die Härte des Carbids selbst, welche die Härte raschgeköhlten Stahls bedingt, sondern diejenige seiner festen

Lösung in γ -Eisen, wie sie uns in den »Mischkrystallen« begegnet.

Das spezifische Gewicht des Triferrocarbids wird von Moissan¹⁾ bei 16° zu 7.07 angegeben, während Werkmeister an einem Carbid mit 92.62 % Fe den Wert 7.17 bei 15° gefunden hat. Mit dem vorliegenden reineren Triferrocarbid wurden 4 Dichtebestimmungen im Pyknometer ausgeführt. Sie ergaben die Werte:

7.404, 7.288, 7.399, 7.396, im Mittel 7.396 bei 21°.

Es berechnet sich hieraus das Molekularvolumen des Triferrocarbids zu $\frac{180}{7.396} = 24.34$.

Setzt man das spezifische Gewicht des reinen Eisens = 7.88 und das Atomvolumen von 3Fe entsprechend = $168 : 7.88 = 21.32$, das spezifische Gewicht des Graphitkohlenstoffes = 1.84 und dessen Atomvolumen = $12 : 1.84 = 6.52$, so erhält man als Summe der Atomvolumina von 3Fe + C den Wert 27.84 und ersieht daraus, daß die Bildung des Carbids aus Graphit und Eisen mit einer molekularen Kontraktion von 3.5 Einheiten verbunden ist.

Die Bildungswärme. Um unabhängig von anderen Werten die Bildungswärme des Triferrocarbids festlegen zu können, bemühten wir uns erst um die Bestimmung der Verbrennungswärme dieses Carbids in Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Eisenoxyduloxyd, ermittelten dann die bis dahin anscheinend noch nicht direkt bestimmte Verbrennungswärme von reinem Eisen zu Eisenoxyduloxyd und brachten diese ebenso wie die bekannte Verbrennungswärme des graphitischen Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd von derjenigen des Triferrocarbids in Abzug. Daß unser Verfahren Vertrauen verdient, zeigt ein Vergleich der Werte, welche wir für die Verbrennungswärme des Eisens zu Eisenoxyduloxyd bzw. die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds gefunden haben, mit den von Berthelot auf ganz anderem Wege für dieselbe GröÙe ermittelten Zahlen. Die beiden Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit einander überein. Berthelot²⁾ war von der Lösungswärme des Eisenoxyduloxyds in verdünnter Salzsäure ausgegangen und errechnete mit ihrer Hilfe und mit Hilfe der von ihm zuvor ermittelten Bildungswärmen von gelöstem Ferrochlorid und Ferrichlorid, sowie von hydratischem Oxydul und Oxyd schließlich die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds.

¹⁾ Moissan, C. r. 124, 721.

²⁾ Berthelot, Thermochemie II, 284; A. ch. [5] 23, 118 [1881].

Die Verbrennungswärme des Triferrocarbids wurde in einer emaillierten Berthelot-Bombe in Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck ausgeführt. Die Substanz befand sich in einem kleinen Quarztiegel, der sich bei diesen Verbrennungen ausgezeichnet bewährte und mittels zweier Ösen an den Zuleitungsdrähten des Bombendeckels aufgehängt war.

Die Zündung wurde durch einen unmittelbar über der Substanz befestigten, spiralförmig gewickelten, dünnen, reinen Eisendraht herbeigeführt, dessen Verbrennungswärme wir mit 1601 cal. pro g in unsere Rechnungen eingesetzt haben — ein Wert, den auch Berthelot¹⁾ und Stohmann²⁾ benutzten und der wohl als richtig bezeichnet werden darf. Die Bestimmung des Wasserwertes des genannten Apparates wurde mit reinster, sublimierter, scharf getrockneter Benzoesäure vorgenommen. Bei der Berechnung wurden die neuesten, von E. Fischer und Wrede³⁾⁴⁾ mitgeteilten Werte der Verbrennungswärme von Benzoesäure, auf den luftleeren Raum reduziert, benutzt. Danach entwickelt 1 g Benzoesäure im Vakuum bei vollständiger Verbrennung 6.325 Cal. Die nachstehend angegebenen Gewichte sind deshalb bei der Berechnung auf den luftleeren Raum reduziert. Wir fanden für den Wasserwert des Calorimeters aus den beiden folgenden Bestimmungen im Mittel 395.2 g Wasser.

1. 0.5159 g Benzoesäure entsprechend 3263 cal., Zünddraht 0.0282 g = 45.1 cal., Wasser 1710 g, Temperaturerhöhung 1.571°, Wasserwert = 395.7 g.

2. 0.7830 g Benzoesäure entsprechend 4932 cal., Zünddraht 0.0287 g = 45.9 cal., Wasser 1714 g, Temperaturerhöhung 2.370°, Wasserwert = 394.8 g.

Unter Benutzung dieses Wasserwertes ergaben 4 vorläufige Verbrennungen von Eisencarbid als mittleren Wert 2019.8 g cal. pro 1 g Fe_3C .

Die Analyse der Verbrennungsprodukte zeigte aber, daß die Verbrennung des Carbids hierbei nicht vollständig zu Eisenoxyduloxyd, vielmehr zu einem Gemisch von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd führte, dessen Zusammensetzung von Fall zu Fall verschieden war. Die gefundene Wärmetönung war also um denjenigen Betrag zu klein, der bei der Umwandlung des vorhandenen Eisenoxyduls in Eisenoxyduloxyd aufgetreten wäre. Sie mußte um diesen Betrag auf Grund der Analyse nachträglich noch korrigiert werden. Wir hatten kein

¹⁾ Berthelot, A. ch. [5] **22**, 173 [1891]; **23**, 507 [1891].

²⁾ F. Stohmann, J. pr. [2] **39**, 503 [1889].

³⁾ E. Fischer und F. Wrede, Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. Berlin **1908**, 129—146; C. **1908**, I, 932.

⁴⁾ Wrede, Ph. Ch. **75**, 81—94; C. **1911**, I, 294.

Bedenken, bei der Berechnung der Größe dieser Korrektur die von Berthelot und Le Chatelier ermittelte Verbrennungswärme des Eisenoxyduls zu Eisenoxyduloxyd entsprechend der Gleichung:



zu benutzen, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das Eisenoxydul unter den von Le Chatelier¹⁾ gewählten Bedingungen, d. h. in Mischung mit Holzkohlepulver, sich vollständig zu Eisenoxyduloxyd verbrennen läßt²⁾; zudem war auch der Betrag dieser Korrektur prozentual verhältnismäßig klein.

Die Bestimmungen wurden deshalb derart wiederholt, daß die Produkte der Verbrennung in jedem einzelnen Fall sorgfältig analysiert wurden. Aus der Analyse wurde die Menge des vorhandenen Oxyduls und der daraus sich ergebende Fehlbetrag der Wärmetönung berechnet; dieser, zu der ermittelten Verbrennungswärme hinzugezählt, ergab dann die wahre Verbrennungswärme des Eisencarbids.

Wie dies im einzelnen geschah, wird im Nachstehenden das erste Beispiel zeigen.

1. Angewandt 1.5155 g Fe_3C ; 0.0286 g Zünddraht entspr. 45.8 cal.; 1700 g Wasser; beobachtete Temperaturerhöhung: 1.474°. Hieraus ergibt sich die Verbrennungswärme x:

$$(1700 + 395.2) \cdot 1.474 - 45.8 = 1.5155 x, x = 2007.5 \text{ cal. pro 1 g Fe}_3\text{C.}$$

Im Oxydationsprodukt fanden sich in cem $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$, 10.85 cem verbraucht zur Oxydation des Fe^{++} ; 23.40 cem zur Bestimmung des Gesamt-eisens.

Die Titration wurde derart durchgeführt, daß das Oxydgemisch mit starker Schwefelsäure unter Luftabschluß d. h. unter Durchleiten von CO_2 in der Siedehitze aufgelöst wurde und nach dem Erkalten im CO_2 -Strom der Oxydulgehalt bestimmt wurde. Dann wurde die Lösung mit metallischem Zink in der Siedehitze reduziert und das Gesamteisen nach dem Erkalten und Abfiltrieren des ungelösten Zinks bestimmt.

Hieraus berechnete sich das Verhältnis von Oxyduleisen zu Oxyduloxyd-eisen für 1 g Fe wie folgt:

Es seien x cem $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$ verbraucht für die Oxydation des Oxydulseisens und y cem $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$ für die Oxydation des Oxyduloxyd-eisens, dann hat man

$$x + y = 10.85 \quad x + 3y = 23.40,$$

somit $y = 6.275$ cem und $x = 4.575$ cem.

¹⁾ Le Chatelier, C. r. **120**, 623 [1895].

²⁾ Da es uns nicht gelungen ist, ein Eisenoxydul aus Eisenoxalat, wie es Le Chatelier benutzt hat, frei von fein verteiltem Kohlenstoff herzustellen, erscheint uns dieser Wert trotzdem nicht völlig einwandfrei bestimmt; in unserem Fall dürften die hierdurch bedingten möglichen Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Auf 1 Tl. Fe gingen somit $4.575:23.40 = 0.1955$ Tle. in FeO und 0.8045 Tle. in Fe_3O_4 über, somit von der in 1 g Eisencarbid enthaltenen Eisenmenge, d. h. $\frac{168}{180}$ g Fe, 0.1825 Teile in FeO und 0.7509 Teile in Fe_3O_4 .

Nach den Ermittlungen von Le Chatelier¹⁾ und Berthelot²⁾ werden beim Übergang von $3\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ 3.25.67 cal. frei, somit auf 1 g $\text{Fe} \cdot 25670:56 = 458.4$ cal.

0.1825 g $\text{Fe} \cdot$ bedingten also beim Übergang in Oxyduloxys Eisen eine Wärmeentwicklung von $0.1825 \cdot 458.4 = 83.66$ cal.

Dieser Betrag war den oben gefundenen 2007.5 cal. hinzuzuzählen, damit die volle Wärmetönung der Reaktion



für 1 g Fe_3C erhalten wurde.

Wir erhielten also als Verbrennungswärme für 1 g Fe_3C den Wert $2007.5 + 83.7 = 2091.2$ cal.

2. 1.1046 g Fe_3C , 1705 g Wasser, 0.0267 g Zünddraht = 42.75 cal. Beobachtete Temperaturerhöhung 1.060°. Verbrennungswärme $x = 1976.7$ cal.

Im Verbrennungsrückstand fanden sich, ausgedrückt in cem $\frac{1}{10}\text{-KMnO}_4$, 5.63 cem für FeO neben 11.79 cem für Gesamteisen, woraus sich wie oben auf 1 g Fe_3C berechneten 0.2438 g Fe verbrannt zu FeO; 0.6896 g Fe verbrannt zu Fe_3O_4 .

Die Korrektur für 0.2438 g FeO beträgt 111.8 cal., die Gesamtwärmetönung demnach $1976.7 + 111.8 = 2088.5$ cal.

Als Mittel aus diesen beiden Bestimmungen erhielten wir somit eine Verbrennungswärme von 2089.9 cal. für 1 g Fe_3C und von **375.1 Cal.** für 1 Mol. Fe_3C (= 179.5).

Verbrennungswärme reinen Eisens zu Eisenoxyduloxyd.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt, einmal an einer Probe sehr reinen schwedischen Hufnagel Eisens der unten angegebenen Zusammensetzung (Versuchsreihe a) und dann an einer Probe von selbst vorbereitetem chemisch reinem Eisen (Versuchsreihe b).

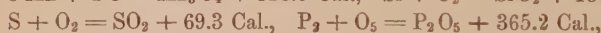
a) Das Hufnagel Eisen wurde mit einer reinen fettfreien Feile fein gefeilt; die Späne ließen sich dann ebenso wie das Carbid verbrennen. Die hierbei auftretende Verbrennungswärme mußte um die Verbrennungswärme der Verunreinigungen korrigiert werden. Der Berechnung dieser Korrektur wurden folgende Daten zugrunde gelegt:

¹⁾ Le Chatelier, C. r. **120**, 623 [1895].

²⁾ Berthelot, Thermochimie II, 284; A. ch. [5] **23**, 118 [1881].

Zusammensetzung des Eisens				Verbrennungswärme pro 1 g in cal. dieselbe nach Abzug der Verbindungswärme von Fe mit S usw. in cal. pro 1 g in Abzug kommen also für 1 g verbrannten Eisens cal.		
C	= 0.085 %	= 1.275 % Fe ₃ C	= 0.01275 g Fe ₃ C	2089.9	2089.9	26.64
Mn	= 0.090 »	= »	= 0.0009 » Mn	1988	1988	1.79
Si	= 0.020 »	= »	= 0.0002 » Si	6497	5651.9	1.13
S	= 0.004 »	= »	= 0.00004 » S	2165	1415	0.06
P	= 0.046 »	= »	= 0.00046 » P	5890	5115.8	2.35
Cu	= 0.01 »	= »	= 0.0001 » Cu	624.2	624.2	0.06
Fe	= 99.745 »	= »	= 98.555 % Fe	?	?	—
				Summe		32.04

Für die Berechnung der verschiedenen Verbrennungswärmen sind folgende Zahlen berücksichtigt worden:



In Ermangelung anderer Daten haben wir in Kolonne 3 der obigen Tabelle von der Verbrennungswärme des Siliciums und Phosphors die äquivalente Verbindungswärme von Eisen mit Schwefel in Abzug gebracht (entsprechend $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS} + 24000 \text{ cal.}$), um auch die Verbindungswärme des Siliciums und Phosphors mit Eisen näherungsweise in Rechnung zu stellen.

Es wurden erhalten folgende Werte:

1. Angewandte Eisenmenge 0.7441 g; Zünddraht 0.0283 g 45.3 cal.; Wasser 1700 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.578°. Für die Berechnung der Verbrennungswärme x gilt

$$(1700 + 395.2) \cdot 0.578 = 0.7441 \cdot x,$$

woraus folgt: $x = 1566.6 \text{ cal. pro 1 g Eisen.}$

Für die Verunreinigungen waren hiervon entsprechend der obigen Tabelle 32 cal. in Abzug zu bringen, so daß somit blieben: 1534.6 cal. für 0.98555 g reinen Eisens bzw. 1557.1 cal. für 1 g reinen Eisens bei der Verbrennung zu einem Gemisch von Fe₃O₄ und FeO.

Die Analyse dieses Gemisches ergab 6.54 cem $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 16.34 cem $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen, woraus sich wie oben auf 1 g Fe berechneten 0.1004 g Fe verbrannt zu FeO und 0.8996 g Fe verbrannt zu Fe₃O₄.

Die Korrektur für 0.1004 FeO beträgt 46.01 cal., die obigen 1557.1 cal. wieder zuzuzählen waren.

Die Wärmetönung bei der Verbrennung von 1 g reinen Eisens zu Eisenoxyduloxyd ergab sich somit zu 1603.1 cal.

2. Angewandte Eisenmenge 0.5271 g; Zünddraht 0.0212 g = 39.9 cal.; Wasser 1710 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.400° , woraus folgt $x = 1533.3$ cal.

Nach Abzug von 32 cal. verbleiben für 0.9855 g Fe 1501.3 cal. und für 1 g Fe 1523.3 cal.

Die Analyse des Verbrennungsprodukts ergab 6.97 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 17.36 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen.

Als Oxydul vorhanden sind demnach 0.1020 g Fe, entsprechend 46.8 cal., so daß sich als Verbrennungswärme von 1 g reinem Eisen zu Eisenoxyduloxyd 1570.0 cal. ergeben.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist 1586.7 cal.

b) Das reine Eisen wurde aus reinem Ferrichlorid, in dem qualitativ weder Mangan noch andere fremde Bestandteile nachgewiesen werden konnten, durch Fällen des Hydroxyds mit reinem Ammoniak und darauffolgendes Auswaschen des Niederschlages, Trocknen und Reduzieren bei heller Rotglut im reinen Wasserstoffstrom hergestellt.

Um mit Sicherheit die letzten Spuren Oxydul zu entfernen, haben wir es dann noch während 2 Stunden bei 1300° in reinstem Wasserstoff ausgeglüht und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Weder qualitativ noch quantitativ ließen sich in diesem Eisen irgend welche Verunreinigungen, vor allem kein Kohlenstoff nachweisen.

Die quantitative Untersuchung wurde derart vorgenommen, daß die abgewogene Eisenmenge in einem Glaseimerchen in verschlossenen Glaskolben aufgehängt, die Luft sorgfältig durch Kohlensäure aus der Apparatur verdrängt und das Eisen nach Einbringen von ausgekochter Salzsäure durch Fallenlassen des Eimerchens gelöst wurde. Der entwickelte Wasserstoff wurde durch Kohlensäure in eine mit Kalilauge beschickte Bürette übergeführt und über ausgekochtem Wasser gemessen.

0.1147 g Fe entwickelten 45.56 ccm H norm. (theor. 45.90). — 0.0939 g Fe entwickelten 37.75 ccm H (theor. 37.57).

Mit diesem Eisen wurden folgende Werte erhalten:

1. Angewandte Eisenmenge 1.132 g; Zünddraht 0.0279 g = 28.66 cal.; Wasser 1708 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.802° , woraus folgt: $x = 1489.4$ cal. für 1 g reinen Eisens zu einem Gemisch von Fe₃O₄ und FeO.

Die Analyse dieses Gemisches ergab 6.40 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 28.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen.

In Rechnung zu stellen sind somit (s. o.) 0.2133 g Eisen für Eisenoxydul = 96.85 cal., so daß wir als Verbrennungswärme für 1 g reines Eisen zu Fe₃O₄ 1586.2 cal. erhalten.

2. Angewandte Eisenmenge 0.8895 g; Zünddraht 0.020 g = 32.02 cal.; Wasser 1700 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.640° , woraus folgt: $x = 1471.5$ cal.

Titration: 7.23 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 13.50 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen.

Als FeO sind somit 0.2322 g Fe = 106.4 cal. vorhanden und wir erhalten die Verbrennungswärme 1577.9 cal. für 1 g Eisen.

Das Mittel aus diesen beiden Versuchen ist: 1582.0 cal.

Wir fanden also bei der Verbrennung unseres Hufnagel Eisens als Mittel 1586.7 cal., bei der Verbrennung reinen Eisens 1582.0 cal.; somit als Gesamtmittel 1584.35 cal.

Als molekulare Bildungswärme von Eisenoxyduloxyd, Fe₃O₄ (Fe = 55.8), erhalten wir somit den Wert:

$$1584.35 \cdot 3 \cdot 55.8 \text{ cal.} = 3 \cdot 88.4 = \mathbf{265.2 \text{ Cal.}}$$

Dieser Wert findet sich in befriedigender Übereinstimmung mit demjenigen von Berthelot, der, seinen Berechnungen das Atomgewicht Fe = 28 zugrunde legend, die Bildungswärme des Fe₃O₄ zu 134.4 Cal. ermittelt hat — ein Wert, der, auf Fe = 55.8 umgerechnet, 267.4 Cal. ergibt (entsprechend einer Verbrennungswärme von 1600 cal. pro 1 g Eisen). Es ist dabei noch zu berücksichtigen, daß Berthelots Wert auf grundsätzlich anderem Weg ermittelt worden ist, als der unsere (siehe oben).

Für die Berechnung der molekularen Bildungswärme des Triferro-carbids verfügen wir nunmehr über die folgenden Daten:

Bildungswärme des Eisenoxyduloxys 265.2 Cal., Bildungswärme des Kohlendioxys aus Graphit 94.8 Cal., in Summa

$$360 \text{ Cal.}$$

Molekulare Verbrennungswärme des Triferro-carbids zu Eisenoxyduloxyd und Kohlendioxyd 375.1 Cal.

Wir erhalten demnach als Bildungswärme des Triferro-carbids — **15.1 Cal.**, entsprechend der Gleichung:



d. h. wir finden sie endotherm, entsprechend unseren Erwartungen.

12. M. Busch: Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Hydrazonen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Januar 1912.)

Die nähere Erforschung der Hydrazon-Isomerie, deren Endzweck, falls die Hantzsch-Wernersche Anschauung zu Recht besteht, die Bestimmung der Konfiguration der verschiedenen Formen eines Hydrazons sein mußte, scheiterte bisher an dem Umstand, daß die Hydrazone wenig zu chemischen Umsetzungen neigen; deshalb haftet auch der ausgedehnten Literatur über dies Gebiet eine gewisse Einförmigkeit an, wie Werner in seinem bekannten Lehrbuch der Stereochemie (S. 267) schon mit Recht hervorhebt. Die in den letzten Jahren im hiesigen Institut aufgenommenen Versuche¹⁾, den Hydrazonen neue Seiten abzugewinnen und an besonders geeignet erscheinenden Derivaten das gedachte Problem der Lösung näher zu bringen, führten zunächst nicht zu dem erstrebten Ziel, bis wir uns neuerdings den schon vor längerer Zeit von mir aufgefundenen isomeren Hydrazonen von gemischten Dithio-kohlensäureestern²⁾ wieder zuwandten und hier nun eine überraschend einfache und klare Lösung der Frage fanden.

Bei den genannten Hydrazonen wurden die isomeren Paare zunächst auf dem Wege der Synthese gewonnen; führt man nämlich in die leicht erhältlichen Ester der Aryl-dithio-carbazinsäuren, $R.NH.NH.CS_2R'$, ein zweites Alkyl R'' ein, so wird dieses ebenfalls am Schwefel aufgenommen, indem die Molekel sich in die tautomere Hydrazonform einstellt:



Geht man bei dieser Synthese jedoch von dem Ester $R.NH.NH.CSSR''$ aus und alkyliert diesen mittels $Hal.R'$, so entsteht eine mit der ersten isomere Verbindung. Da die angegebene Konstitution der zweifach alkylierten Verbindungen seinerzeit sichergestellt werden konnte³⁾, so blieb für die auftretende Isomerie keine andere Erklärung, als solche auf sterischer Grundlage übrig, die in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:



¹⁾ Vergl. J. pr. [2] 83, 425. ²⁾ B. 34, 1119 [1901]; J. pr. [2] 84, 293.

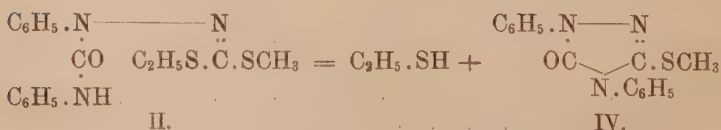
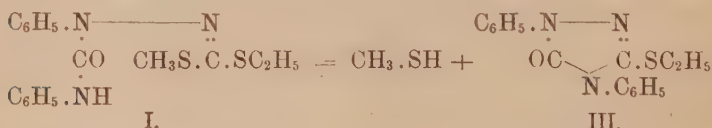
³⁾ J. pr. [2] 61, 336; B. 36, 1363 [1903].

Die Isomeren lassen sich leicht in einander umlagern, im Schmelzfluß entsteht ein Gemenge beider Formen, und nur in einigen wenigen Fällen gab sich eine als die begünstigte, stabile Form zu erkennen. Über die Konfiguration gibt die Synthese keinerlei Auskunft.

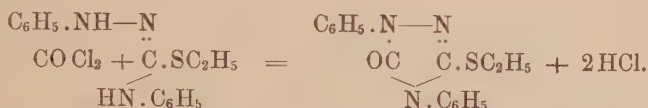
Neuere Versuche haben nun ergeben, daß die Dithio-carbazinsäureester (z. B. Methyl ester) sich mit Phenylcyanat vereinigen lassen und die hierbei resultierenden Semicarbazid-dithiocarbonsäureester analog den Carbazinsäureestern unter Umlagerung in die Hydrazoneform ein zweites Alkyl (z. B. Äthyl) aufnehmen:



Wählt man dagegen den Äthylester der Carbazinsäure als Ausgangsmaterial, addiert Phenylcyanat und methyliert nun, so entsteht eine von der obigen verschiedene Verbindung (II). Beide Isomere, in ihren physikalischen Eigenschaften einander außerordentlich ähnlich, sind sehr empfindlich gegen Alkali, durch welches sofort die Abspaltung von Mercaptan eingeleitet wird. Diese Reaktion, bei beiden Isomeren unter den gleichen Bedingungen und gleichartig verlaufend, aber zu verschiedenen Endprodukten führend, gibt nun ein denkbar klares Bild von der Lagerung der beiden Thialkylgruppen in der Molekel und läßt keine andere Deutung als auf sterischer Grundlage mehr zu. Löst man nämlich die Verbindung I aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester und Jodäthyl in alkoholischem Kali, so macht sich alsbald der Geruch nach Methyl-mercaptan bemerkbar, während der Rest der Molekel sich zum 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thioäthan (III) zusammenschließt. Das Isomere II jedoch, in gleicher Weise behandelt, spaltet Äthyl-mercaptan ab und liefert Diphenyl-triazolon-thiomethan (IV). Der Verlauf dieser beiden Kondensationsprozesse ist nur durch folgende Formelbilder wiederzugeben:



Die Konstitution der erhaltenen Triazolone ist durch anderweitige Synthesen hinlänglich sichergestellt. IV ist bereits bekannt¹⁾, während III auf analogen Wegen wie IV sowohl durch Äthyliren des Diphenyl-triazolon-thiols²⁾, wie auch in direkter Synthese aus dem Äthyläther des β -Diphenyl-thiosemicarbazids und Phosgen gewonnen werden kann:



Bei einem zweiten Paar von isomeren Semicarbazonen, das ich durch Einführen von *p*-Nitrobenzyl anstatt Äthyl gewann, trat der Unterschied zwischen den beiden Formen markanter sowohl in Bezug auf Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt als auch Löslichkeit hervor, wodurch ich in die angenehme Lage versetzt wurde, auch die Umlagerung der einen Form in die andere verfolgen zu können. Es zeigte sich die gleiche Erscheinung wie bei den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester, indem im Schmelzfluß sich ein Gleichgewicht mit schätzungsweise gleichen Mengen beider Formen bildete.

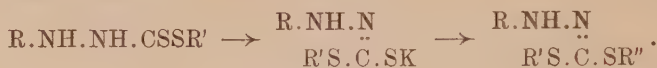
Hr. Prof. Stoermer in Rostock hatte die Liebenswürdigkeit, das Verhalten der beiden Isomeren unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen zu prüfen³⁾; er berichtet mir darüber, daß in ultraviolettem Licht die Umlagerung sich nur nach einer Richtung hin vollzieht: das niedrig schmelzende, gelbe Semicarbazon wird in das höher schmelzende, farblose umgewandelt, nicht umgekehrt. Die Versuche wurden in Benzollösung ausgeführt; ihr Ergebnis ist allerdings insofern nicht ganz einwandfrei, als bei der Belichtung nebenher ein braunes Öl entstand, das beim Verdunsten des Solvens zurückblieb und möglicherweise etwas von der niedrig schmelzenden Form gelöst enthält. Diese unangenehme Nebenwirkung des ultravioletten Lichts ist insofern auffallend, als das Semicarbazon sich sonst durch eine relativ hohe Beständigkeit auszeichnet und z. B. stundenlanges Kochen in Alkohol ohne merkliche Zersetzung erträgt.

Unter dem Einfluß von Alkali entstand aus dem niedrig schmelzenden Semicarbazon des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters das bereits oben erwähnte Diphenyl-triazolon-thiomethan, während das Isomere den Nitrobenzyläther des Diphenyl-triazolon-thiols lieferte, und zwar war es auch hier wieder das zuerst eingeführte Radikal, welches in der geschwefelten Form abgespalten wurde. Danach begibt sich bei dem Aufbau der Hydrazone ent-

¹⁾ B. 34, 309, 342 [1901]. ²⁾ B. 44, 1578, 1580 [1911].

³⁾ Vergl. B. 42, 4865 [1909]; 44, 637 [1911].

gegen einer früher geäußerten Vermutung¹⁾ das erst eingeführte Alkyl in die Nachbarstellung zum Hydrazinrest; der Prozeß vollzieht sich also folgendermaßen:

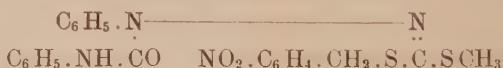


Tatsächlich dürfte in den Alkalisalzen die angegebene räumliche Anordnung schon festliegen, wie sich einerseits daraus schließen läßt, daß das Kaliumsalz des Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-äthylesters in siedender, alkalisch-alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Äthylmercaptan zum Diphenyl-triazolon-thiol kondensiert wird:



Andererseits liefert die Alkylierung der Semicarbazid-dithiocarbonsäureester nur dann ein einigermaßen einheitliches Produkt, d. h. die entsprechend der obigen Darlegung zu erwartende Form, wenn das Kaliumsalz des Esters in absolutem Alkohol mit dem betreffenden Halogenalkyl in Reaktion tritt, während bei partieller Hydrolyse des Salzes, d. h. in wäßrig alkoholischer Lösung beide Stereoisomeren neben einander entstehen. Existiert eine begünstigte Form, so wird, wie inzwischen aufgenommene Versuche gezeigt haben, diese unter den letztgenannten Bedingungen fast ausschließlich gebildet.

Von den beiden Formen des Diphenyl-semicarbazon-dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters ist eine, wie bemerkt, vollkommen farblos, die andere gelb, eine Erscheinung, die wiederholt bei isomeren Hydrazonen beobachtet worden ist. Der farbigen Modifikation kommt nach ihrem chemischen Verhalten die Konfiguration



zu, *p*-Nitrobenzyl- und Semicarbazon-Rest liegen also benachbart, und damit findet die Auffassung, daß die Farbe mit der Anhäufung ungesättigter Atome — hier an bestimmter Stelle der Molekel — zusammenhängt, in diesem Falle eine interessante Bestätigung. Jedenfalls kann die Tatsache, daß von zwei Isomeren eines farblos, das

¹⁾ B. 34, 1120 [1901]. Die Formeln der bisher beschriebenen stereoisomeren Hydrazone von Dithiokohlensäureester sind also dahin abzuändern, daß das in die Carbazinsäure zuerst eingeführte Alkyl in die *syn*-Stellung zum Hydrazinrest rückt.

andere farbig auftritt, fortan nicht mehr gegen das Vorliegen von Stereoisomerie ins Feld geführt werden¹⁾.

Durch den Verlauf der oben dargelegten Ringkondensationen ist die Konfiguration der beiden Hydrazonformen eindeutig bestimmt und damit zugleich der experimentelle Beweis für Stereoisomerie erbracht. So bedeutet das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung eine Bestätigung der van't Hoff'schen Lehre im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Anschauung auch auf dem Gebiet der Hydrazone.

Vor kurzem ist durch eine schöne Arbeit von M. O. Forster und A. Zimmerli²⁾ bei Hydrazonen des Campherchinons der Beweis für Stereoisomerie indirekt durch möglichste Ausschaltung anderer Möglichkeiten geführt und gleichzeitig beim Semicarbazon des Campherchinons die Konfiguration der aufgefundenen beiden Formen dadurch festgestellt worden, daß eine derselben unter Austritt von Wasser Ringkondensation zu einem Oxy-triazin erfahren kann, weshalb diese als Synform angesprochen wird. Wenn sich gegen einen derartigen Schluß auch Einwände geltend machen ließen³⁾, so kann nach der jetzt gewonnenen Erkenntnis angesichts der weitgehenden Übereinstimmung im Verhalten der isomeren Campherchinon-hydrazone und der oben behandelten Verbindungen kein Zweifel sowohl hinsichtlich der sterischen Auffassung der Isomerie als auch der von Forster und Zimmerli aufgestellten Konfiguration mehr obwalten; tritt doch auch das Semicarbazon des Campherchinons farblos und farbig auf, und die letztgenannte Modifikation zeigt analog dem gelben Diphenyl-semicarbazon des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters das auf die Synform hindeutende chemische Verhalten. Die Resultate beider Untersuchungen stehen also im besten Einklang.

Experimentelles.

2,4-Diphenyl-semicarbazid-1-dithiocarbonsäure-äthylester,
 $C_6H_5.N.NH.CSSC_2H_5$
 $CO.NH.C_6H_5$

Phenyl-dithiocarbazinsäure-äthylester⁴⁾ wird in wenig über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und zu der noch warmen Lösung die äquimolekulare Menge Phenylcyanat gegeben, worauf das Addi-

¹⁾ Vergl. Armstrong u. Robertson, Soc. 87, 1272 (C. 1905, II, 1339).

²⁾ Soc. 97, 2156—2177; C. 1911, I, 145, 1418. Hr. Dr. Zimmerli war so freundlich mich anlässlich meines Vortrags auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Karlsruhe unter Übersendung seiner Dissertation (Zürich 1911) auf diese von mir übersehene Untersuchung mit M. O. Forster aufmerksam zu machen.

³⁾ Vergl. in dieser Beziehung u. a. G. Schroeter, B. 44, 1207 [1911].

⁴⁾ Bezgl. der Darstellung vergl. B. 36, 1365 [1903] Fußnote.

tionsprodukt bald krystallinisch zur Abscheidung kommt. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Ester Haufwerke von wasserhellen, derben Nadelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 149—150° gefunden wurde. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Gasolin.

Der Ester zeigt ausgesprochen saure Natur, er wird von wäßrigen Ätzlauge n glatt aufgenommen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zerfall in die Komponenten ein, wie an dem Auftreten des stechenden Cyanat-Geruchs zu erkennen ist, doch wird das Phenylcyanat beim Erkalten wieder gebunden; die Eigenschaft, oberhalb der Schmelztemperatur zu zerfallen, findet man bei den meisten dieser Semicarbazid-dithiocarbonsäureester.

0.1846 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.089 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON₃S₂. Ber. C 58.01, H 5.13.

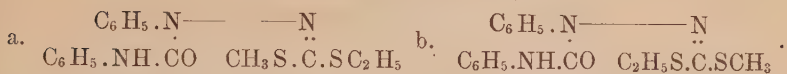
Gef. » 57.70, » 5.35.

Wird der vorliegende Ester kurze Zeit mit alkoholischem Kali bis zum beginnenden Sieden erwärmt, so macht sich Mercaptan-Geruch bemerkbar, jedoch erhielt ich beim Ansäuern mit Essigsäure das Ausgangsmaterial größtenteils unverändert zurück. Die alkalisch-alkoholische Lösung wurde deshalb eine Stunde lang gekocht und die intensiv nach Mercaptan riechende Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei nur eine geringe Trübung erfolgte; beim Ansäuern mit Essigsäure fiel dagegen ein weißer Niederschlag (a) aus, und das Filtrat gab mit überschüssiger Schwefelsäure eine weitere Fällung. Aus letzterer wurden durch Umkrystallisieren mittels Alkohol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 134° gewonnen, die sich als 1.4-Diphenyltriazolon-3-thiol¹⁾ zu erkennen gaben; die Identität wurde auch durch Überführung in das entsprechende Disulfid vom Schmp. 197° festgestellt.

Der durch Essigsäure gefällte Niederschlag (a) enthält ein nicht näher untersuchtes Spaltungsprodukt des Semicarbazid-carbonsäureesters, das mit Eisenchlorid eine schwarze Fällung gibt; der Semicarbazid-dithiocarbonsäureester selbst wird durch Eisenchlorid nicht angegriffen, zugleich ein Zeichen, daß ihm nicht etwa die tautomere Hydrazonform,
$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{SH})\cdot\text{SC}_6\text{H}_5$$
 zukommt, in die er sich erst unter dem Einfluß von Alkali, d. h. bei der Salzbildung, einstellt.

¹⁾ B. 44, 1578 [1911].

**Diphenyl-semicarbazone des Dithiokohlensäure-
methyl-äthyl-esters,**



a. Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester¹⁾ wird in Alkohol mit der äquimolekularen Menge Ätzkali und Jodäthyl zusammengebracht. Das nach einiger Zeit durch Wasser ausgefällte Carbazon liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol glasglänzende, farblose Nadeln oder langgestreckte Prismen, die bei 87—88° schmelzen²⁾ und nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Lenk, dahier, dem monoklinen System angehören. Die Substanz erwies sich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Äther und Chloroform; auch Gasolin vermag in der Wärme erhebliche Mengen aufzunehmen. Die Verbindung zeigt weder basische, noch saure Natur.

0.217 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 731 mm). — 0.2096 g Sbst.: 0.2764 g BaSO₄.

C₁₇H₁₉O N₃S₂. Ber. N 12.17, S 18.55.

Gef. » 12.24, » 18.12.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol.

I. 0.2768 g Sbst.: 0.231° Depr. }
II. 0.429 » » : 0.364° » } in 17.33 g Benzol.

Ber. M 345. Gef. I. 346. II. 340.

Erwärmt man das vorliegende Semicarbazon kurze Zeit in verdünntem alkoholischem Kali auf etwa 50—60°, so macht sich alsbald der Geruch nach Mercaptan bemerkbar, das beim Ansäuern einer Probe in Strömen entweicht. Beim Erkalten der Flüssigkeit, event. auf Zusatz von Wasser, schießen lange, seidenglänzende Nadeln an, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 111—112° schmelzen, von den gebräuchlichen Solvenzien, auch siedendem Petroläther leicht aufgenommen werden und gegen Alkali wie gegen Säure sich indifferent erweisen.

Vorstehende Verbindung ist identisch mit dem Äthyläther des 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiols, den man ohne Mühe erhält, wenn man auf das Kaliumsalz des Thiols die äquimolekulare Menge Jodäthyl in Alkohol einwirken läßt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden, wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser das Diphenyl-triazolon-thioäthan (Formel III S. 74) in den oben beschriebenen Nadeln zur Abscheidung gebracht.

¹⁾ B. 34, 319 [1901].

²⁾ In den Mutterlaugen bleibt immer ein Gemenge beider Isomeren mit unscharfem Schmelzpunkt zurück.

0.1664 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.079 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 23.1 ccm N (16.5°, 741 mm).

C₁₆H₁₅ON₃S. Ber. C 64.64, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 64.61, » 5.27, » 14.21.

Schließlich kann man das gleiche Triazolonthioäthan auch auf einem dritten Wege erhalten, der durch eine frühere Untersuchung von Holzmann und mir¹⁾ vorgezeichnet war, indem man Phosgen auf den Äthyläther des β -Diphenyl-thiosemicarbazids zur Einwirkung bringt (vergl. S. 75).

Der *S*-Äthyläther des Thiosemicarbazids bildet sich innerhalb kurzer Zeit, wenn man zu der mit der berechneten Menge Ätzkali (in Alkohol) versetzten alkoholischen Lösung des Carbazids Jodäthyl fügt; er wird durch Wasser als nicht erstarrendes Öl gefällt, das infolge partieller Oxydation bald eine rote Färbung annimmt. Die ätherische Lösung dieses Thioäthans wird unter Zusatz der äquimolekularen Menge Pyridin mit Phosgen (20-proz. Lösung in Toluol) in geringem Überschuß versetzt und das alsbald sich abscheidende Pyridinchlorhydrat durch Ausschütteln mit Wasser entfernt; läßt man nun den Äther nach Zugabe von etwas Alkohol verdunsten, so kristallisiert das Diphenyl-triazolon-thioäthan in Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den oben angegebenen Schmp. 111–112° zeigen.

Bei der Äthylierung des Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylesters ist ein Überschuß an Ätzkali zu vermeiden, sonst resultiert nicht das Semicarbazon, sondern unter Abspaltung von Methylmercaptan direkt 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thioäthan; die innere Kondensation des Semicarbazons zum Triazol vollzieht sich eben in alkoholischem Kali auch schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden.

b. Semicarbazon aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-äthylester und Jodmethyl. Das unter den gleichen Bedingungen wie das Isomere hergestellte Semicarbazon kristallisiert aus Alkohol in zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln von lebhaftem Glasglanz, die ihrem optischen Verhalten nach dem rhombischen System angehören, wie Hr. Prof. Lenk, dahier, die Liebenswürdigkeit hatte festzustellen. Schmp. 93–94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. Weder basische noch saure Eigenschaften sind zu erkennen.

0.1118 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.216 g Sbst.: 0.285 g BaSO₄.

C₁₇H₁₉ON₃S₂. Ber. C 59.13, H 5.50, S 18.55.

Gef. » 58.84, » 5.48, » 18.10.

¹⁾ B. 34, 320 [1901].

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol.

I. 0.1985 g Sbst.: 0.165° Depr. }
 II. 0.435 » » : 0.358° » } in 18.17 g Benzol.

Ber. M 345. Gef. I. 331. II. 334.

Auch dieses Semicarbazon zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien wie sein Isomeres; hier wird nun Äthylmercaptop abgespalten, und zwar vollzieht sich der Prozeß innerhalb kürzester Frist bei gelindem Erwärmen des Semicarbazons in alkoholischem Kali. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in wasserhellen, glasglänzenden, gut ausgebildeten Prismen, die sich identisch erwiesen mit 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiomethan¹⁾. Besonders hübsch erhält man die Verbindung aus Chloroform-Alkohol und zwar in rautenförmigen Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen, andererseits schießt sie aus verdünntem Alkohol namentlich auf Zusatz von Wasser in feinen Nadelchen an, die sich bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit wieder in Prismen umwandeln.

0.1786 g Sbst.: 23.4 ccm N (16.5°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3S$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.83.

2.4-Diphenyl-semicarbazid-1-dithiocarbonsäure-*p*-nitro-
 benzylester, $C_6H_5.N.NH.CS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$,
 $CO.NH.C_6H_5$

entsteht in quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenyl-dithiocarbazinsäure-*p*-nitrobenzylester²⁾ in Benzollösung. Der Ester krystallisiert in kleinen, zu nierenförmigen Gebilden verwachsenen, weißen Nadelchen aus. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther und siedendem Alkohol, schwer in Benzol und kaum löslich in Gasolin. Die Substanz schmilzt bei 119—120° unter Blasenwerfen, und zwar macht sich auch hier wie beim entsprechenden Äthylester beim Schmelzen der Geruch nach Phenylcyanat bemerkbar.

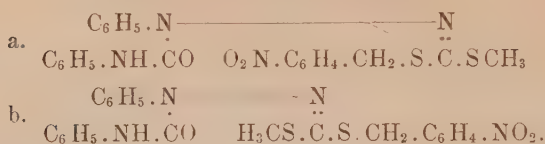
Von alkoholischem Kali wird der Ester mit gelber Farbe aufgenommen — Übergang in die salzbildende Hydrazonform —; das Alkalisalz ist ziemlich beständig, denn seine alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser nicht.

0.1665 g Sbst.: 0.1747 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}O_3N_4S_2$. Ber. S 14.61. Gef. S 14.35.

¹⁾ B. 34, 342 [1901]. ²⁾ B. 34, 1122 [1901].

**Diphenyl-semicarbazone des Dithio-kohlensäure-
methyl-*p*-nitrobenzylesters,**



a entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzylesters. Man löst den Ester in Alkohol unter Zusatz von genau der für 1 Mol. berechneten Menge alkoholischem Kali und fügt das Jodalkyl hinzu, worauf nach kurzer Zeit das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Hydrazon auszukrystallisieren beginnt. Die von beigemengtem Jodkalium durch Waschen mit Wasser befreite Krystallmasse lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche, derbe Nadeln, die bei 126° schmelzen, während aus Chloroform-Alkohol glasglänzende, hell citronengelbe, spießige Krystalle zur Abscheidung kommen. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther.

0.1741 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.169 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 742 mm).

C₂₂H₂₀O₃N₄S₂. Ber. C 58.40, H 4.42, N 12.38.

Gef. » 58.21, » 4.61, » 12.27.

Läßt man bei dem Aufbau des vorliegenden Hydrazons die Komponenten in stark verdünntem Alkohol auf einander einwirken, oder wendet man anstatt Ätzkali Alkalicarbonat an, so resultiert ein Gemenge der beiden Hydrazone, in dem die Form b sogar überwiegen kann; auch bei Gegenwart von Ätzkali und möglichstem Ausschluß von Wasser ist die Bildung der letzteren nicht ganz zu vermeiden, jedoch krystallisiert hier zunächst die oben beschriebene Modifikation (ca. 90 %) fast rein aus, während in der Mutterlauge ein Gemenge der Isomeren verbleibt.

Das Semicarbazon a lagert sich im Schmelzfluß partiell in das Isomere um, und zwar stellt sich bei ca. halbstündigem Erwärmen auf 130—140° ein Gleichgewicht ein, das beide Formen zu etwa gleichen Teilen enthält. Die erstarrte Schmelze wurde pulverisiert und mit siedendem Alkohol extrahiert, bis der Rückstand fast farblos geworden war; letzterer besteht nunmehr aus fast reinem Semicarbazon b, während aus dem alkoholischen Auszug die beiden Isomeren neben einander auskrystallisieren. Der Umlagerungsprozeß vollzieht sich auch in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur, und zwar war

hier nach ca. 1½-stündigem Kochen ein Gleichgewicht ähnlich dem obigen erreicht.

Wird die alkoholische Lösung des Semicarbazon (a) mit wenig konzentrierter Kalilauge versetzt, so färbt sie sich — namentlich beim Erwärmen — dunkelrot bis braunrot. Die einige Minuten bei 50—60° gehaltene Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Wasser ein Produkt in gelben bis braungelben, verfilzten Nadelchen. Aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in verdünntem Alkohol fiel ein Gemenge von farblosen Nadeln und kleinen Prismen aus, in denen die beiden Krystallformen des Diphenyl-triazolon-thiomethans, Formel IV, S. 74, erkannt wurden. Die oben erwähnte Färbung der alkalischen Reaktionsflüssigkeit ist durch die Einwirkung des Alkalis auf den Nitrobenzylrest, bezw. dessen Nitrogruppe bedingt.

b. Semicarbazon aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester und *p*-Nitro-benzylchlorid.

Bei der Einwirkung des Halogenalkyls hat man auch hier die oben angegebenen Bedingungen einzuhalten, also in Alkohol bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Ätzkali zu arbeiten. Ein Überschuß an Alkali bedingt partielle Umwandlung des Semicarbazon in Triazol, während andererseits größere Mengen Wasser die Bildung der gewünschten Modifikation beeinträchtigen, insofern gleichzeitig das Isomere entsteht.

Das Semicarbazon setzt sich aus der Reaktionsflüssigkeit gleich in glänzenden Krystallen ab; besonders schön erhält man es aus Chloroform-Alkohol und zwar in vollkommen farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen. Schmp. 147°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, auch in siedendem, schwer in Äther und kaum in Petroläther; die Löslichkeit ist also eine ähnliche wie bei dem Isomeren, aber durchweg — besonders in Alkohol — etwas geringer.

0.1835 g Sbst.: 0.1903 g BaSO₄

C₂₂H₂₀O₃N₄S₂. Ber. S 14.15. Gef. S 14.22.

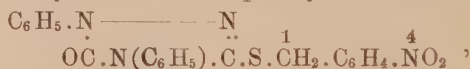
Wird das Semicarbazon (b) einige Zeit (½ Stunde) im Schmelzfluß erhalten oder 1—2 Stunden in Alkohol gekocht, so findet partielle Umlagerung in das Isomere statt. Aus der Lösung der Schmelze in Chloroform-Alkohol krystallisierten beide Formen, die farblosen Tafeln und die hell citronengelben Spieße, in schätzungsweise gleichen Mengen neben einander aus. Abgesehen von der mechanischen Trennung läßt sich eine solche auch mittels Alkohol bewerkstelligen, von dem, wie bereits bemerkt, die gelben Krystalle

(Form a) leichter aufgenommen werden; am besten führt jedoch fraktionierte Krystallisation aus Benzol zum Ziel. Man löst das Gemenge in warmem Benzol und überläßt die Flüssigkeit in geneigt liegendem Erlenmeyer-Kolben der langsamen Verdunstung; dabei krystallisiert zunächst b vollkommen rein in wasserbellen Prismen aus, während a erst nach einiger Zeit am Rande der Flüssigkeit in gelben Krystalldrüsen erscheint.

Verhalten gegen Ätzkali. Die alkoholische Lösung des Semicarbazons (b) färbt sich auf Zugabe von alkoholischem Kali bald gelbrot, und nach einiger Zeit macht sich der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar; bei gelindem Erwärmen vollzieht sich der Prozeß in kürzester Frist, die Flüssigkeit wird rot bis braunrot und erstarrt bald zu einem Brei feinsten, verfilzter Nadelchen. Das gelb bis braungelb gefärbte Produkt läßt sich in Chloroform-Alkohol mittels Tierkohle leicht reinigen und kommt dann beim Verdunsten des Chloroforms als vollkommen weiße, außerordentlich feinfaserige, verfilzte, Spinnweben ähnliche Masse zur Abscheidung. Schmp. 178—179°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, weniger leicht in Alkohol und schwer löslich in Äther.

In der neuen Verbindung haben wir den

p-Nitrobenzyläther des Diphenyl-triazolon-thiols,



wie, abgesehen von der Analyse, mit Bestimmtheit daraus hervorgeht, daß bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf das Kaliumsalz des eben genannten Thiols tatsächlich der gleiche Körper resultiert.

0.1662 g Sbst.: 20.9 ccm N (21°, 740 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.93.

Die Semicarbazone der Dithiokohlensäureester lassen sich auch direkt aus den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester und Phenylcyanat gewinnen. So erhielt ich aus dem Phenylhydrazon des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters¹⁾ bei halbstündigem Erhitzen mit Phenylcyanat auf 150° — bei tieferen Temperaturen fand keine oder geringe Einwirkung statt — eine gelb- bis bräunlichrote Schmelze, aus der beim Digerieren mit Äther das entstandene Semicarbazon als gelbes Krystallpulver ausfiel. Die Lösung des letzteren in Chloroform-Alkohol lieferte die beiden Isomeren in den charakteristischen Krystallformen, und zwar in weit überwiegender Menge die hochschmelzende Modifikation (b); möglicherweise ist aber

¹⁾ B. 34, 1124 [1901].

ein Teil der niedrig schmelzenden, leichter löslichen Form in dem dickflüssigen Öl enthalten, das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibt. Naturgemäß bleibt bei der hohen Reaktionstemperatur das Ergebnis des vorliegenden Versuchs das gleiche, ob man nun die citronengelbe oder orangefarbene Modifikation des oben genannten Hydrazons mit Phenylcyanat zusammenbringt.

Bei einem Teil der vorliegenden Versuche hatte ich mich der Unterstützung der HHrn. Dr. H. Krapf und Dr. O. Limpach zu erfreuen, denen auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Hilfe bestens gedankt sei.

13. A. Hantzsch und Kurt Voigt: Über konjugierte *aci*-Nitrokörper.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1911.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, wie die Umlagerung der Nitrogruppe in die *aci*-Nitrogruppe in den Absorptionsspektren der Nitro-Verbindungen zum Ausdruck kommt, um sodann aus diesen optischen Veränderungen auf die Konstitution von komplizierteren Nitro-Körpern und ihren Zustand in Lösung schließen zu können.

Das wesentlichste Ergebnis hierbei war der Nachweis einer neuen Art von Nitro-Verbindungen, die der Abhandlung den Titel gegeben haben.

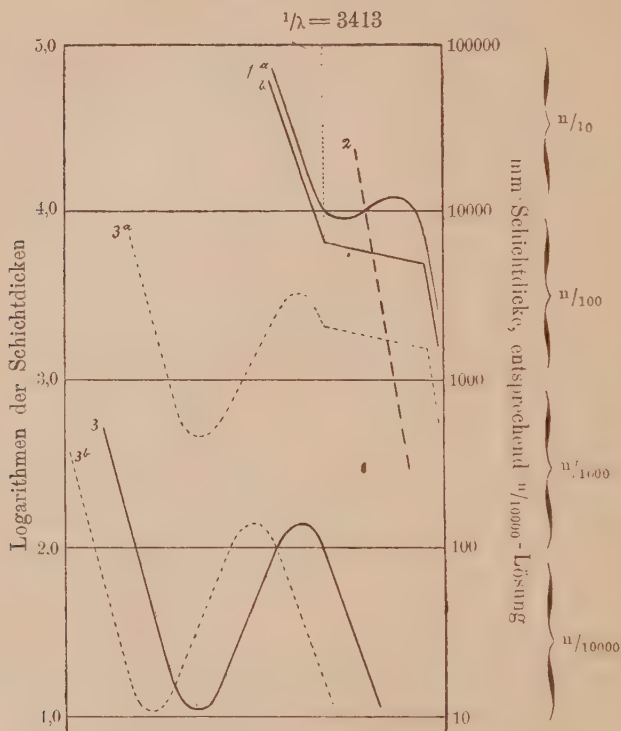
Objekte der Untersuchungen waren: Nitro-methan und Nitro-äthan, Nitro-acetaldoxim (Methazonsäure), Nitro-essigsäure, Dinitro-methan, Nitroform, Nitro-malonester, Phenyl-nitro-methan, Phenyl-cyan-nitro-methan, Nitro-cyan-acetamid (Fulminursäure) und die Nitro-barbitursäuren, sowie deren Salze und wenn möglich auch ihre Ester. Es sind also nur Körper untersucht worden, deren Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, und zwar, zur Erzielung möglichst einfacher Bedingungen, hauptsächlich aliphatische Verbindungen.

Die Absorptionsverhältnisse der genannten Nitro-Körper erwiesen sich nun als sehr einfach und charakteristisch; sie lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

Die Nitrogruppe tritt in drei Formen auf, deren jede eine für sie charakteristische Absorptionskurve besitzt; letztere kann geradezu zum Nachweis der jeweiligen Form

in Nitro-Körpern dienen. Die Kurven sind auf Tafel I schematisch dargestellt.

Tafel I.



Schematische Absorptionskurven der Nitrogruppe.

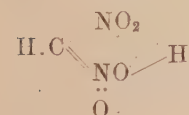
- 1 ——— Absorption der echten Nitrogruppe.
 2 - - - - - Absorption der »einfachen« *aci*-Nitrogruppe.
 3 ——— Absorption der »konjugierten« *aci*-Nitrogruppe.
 3 a u. b - - - - - Verschiebungen der Absorption 3.

1. Die echte Nitrogruppe absorbiert sehr schwach selektiv und erzeugt ein flaches Band (Kurve 1a) oder einen »Sprung« (verdecktes flaches Band, Kurve 1b) über etwa 600 Wellenlängen an der Grenze von $n/10$ und $n/100$; Band und Sprung beginnen konstant bei $1/\lambda = 3413$. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Nitrogruppe der einzige negative Substituent im Molekül ist, oder ob noch andere negative Gruppen (in Verbindungen $R \cdot CH < \begin{smallmatrix} X \\ NO_2 \end{smallmatrix}$, wobei $X = NO_2, NOH, CO, COOH, COOC_2H_5, CONH_2, CN, C_6H_5$) vorhanden sind.

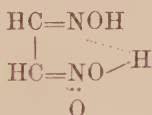
Die Einführung dieser Radikale verändert somit die Absorption fast nicht, wenn die Nitrogruppe dabei konstitutiv unverändert bleibt.

2. Die »einfache *aci*-Nitrogruppe, $>\text{C}:\text{NOOH}$, bisher nur in den Salzen der Mononitro-paraffine nachweisbar, charakterisiert sich durch allgemeine Absorption (Kurve 2) von annähernd gleich geringer Stärke wie diejenige der echten Nitrogruppe.

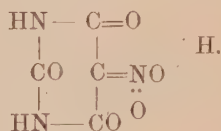
3. Zu diesen bereits bekannten Typen kommt nun als neu hinzu ein bisher von dem einfachen *aci*-Nitrotyp nicht genügend unterscheidener, aber optisch völlig von ihm abweichender Typus, der in den *aci*-Nitro-Verbindungen mit einem negativen Radikal X auftritt, nämlich die von uns als »konjugiert« bezeichnete *aci*-Nitrogruppe, $\text{R}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{NOOH} \end{smallmatrix}$; optisch charakterisiert durch sehr stark selektive Absorption, und zwar durch ein tiefes, erst in $1/100.0$ -Lösungen auftretendes Band (Kurve 3). Die konjugierte *aci*-Nitrogruppe, die bereits von dem einen von uns in *aci*-Dinitrokörpern angenommen und von E. P. Hedley¹⁾ darin optisch nachgewiesen worden ist, tritt ganz allgemein und ausnahmslos bei solchen *aci*-Nitrokörpern auf, die direkt neben der *aci*-Nitrogruppe $>\text{C}:\text{NOOR}$ noch ein negatives, ungesättigtes Radikal X (NO_2 , NOH , CO , COOH , COOC_2H_5 , CONH_2 , CN , C_6H_5) enthalten, also z. B. bei:



aci-Dinitro-methan



aci-Nitro-acetaldoxim



aci-Nitro-barbitursäure

Soweit zu diesen echten Säuren isomere Pseudosäuren von der Form $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{NO}_2$ existieren, geben diese nach den vorherigen Ausführungen die Absorption der Kurven 1; also erst dann, wenn die Nitrogruppe eine Isomerisation zur *aci*-Form erfährt, tritt bei Anwesenheit solcher Radikale die fast tausendmal stärkere Absorption der Kurve 3 auf. Da nun die *aci*-Nitrogruppe an sich, als »einfache« *aci*-Nitrogruppe, eine schwach allgemeine Absorption zeigt, andererseits, wie oben festgestellt, die bloße Einführung negativer Radikale keinen nennenswerten optischen Effekt hervorbringt, so ist die Ursache für das Auftreten des tiefen Bandes, d. h. für den allen diesen

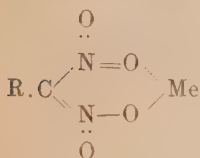
¹⁾ B. 41, 1195 [1908].

Verbindungen gemeinsamen Chromophor, notwendig in einer chemischen Beeinflussung der *aci*-Nitrogruppe durch das negative Radikal zu suchen.

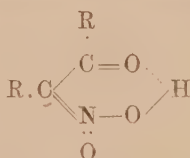
Diese als »Konjugation« zu bezeichnende Beziehung der beiden Gruppen tritt bei Salzen und freien Nitronsäuren, aber auch bei Estern auf und ist daher mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Nebenvalenzwirkung des Metalls bzw. Wasserstoffs oder Alkyls zurückzuführen, derart, daß diese bereits an Sauerstoff gebundenen positiven Gruppen sich noch durch Nebenvalenzen mit dem negativen Atom der ungesättigten Gruppe X verbinden:



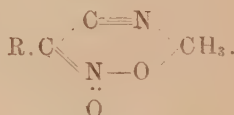
Überträgt man diese Formel auf spezielle Verbindungen (indem man für X die Gruppen NO₂, NOH, CO u. s. f. einsetzt), so erhält man für sämtliche konjugierte *aci*-Nitro-Körper einen eigentümlich konstituierten Sechsring, der hiernach die Ursache der stark selektiven Absorption dieser Körperklasse ist, wie folgende Beispiele dartun:



aci-Dinitrokörper
(Salze aus Di- und Trinitromethan)



α -*aci*-Nitroketone
(Nitrobarbitursäuren,
aci-Nitromalonester)

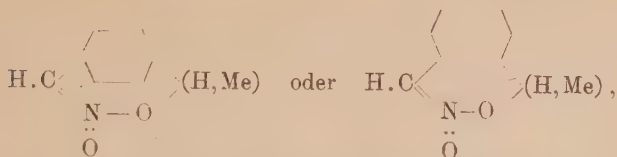


α -Cyan-*aci*-nitrokörper
(Ester aus Fulminursäure
u. Phenyleyan-nitromethan)

Nach dieser Auffassung erklärt sich auch der geringe, oft kaum nachweisbare optische Effekt einer dritten ungesättigten Gruppe in derartigen *aci*-Nitro-Körpern. Wie der enorme Effekt der ersten negativen Gruppe eben auf der Bildung des chromophoren Sechsrings beruht, so kann eine weitere Gruppe höchstens noch schwach auxochrom wirken, aber die einmal vorhandene Absorption nicht erheblich verändern. *aci*-Nitroform absorbiert daher nicht wesentlich anders als *aci*-Dinitro-methan; *aci*-Nitro-barbitursäure und *aci*-Nitro-malonester mit je zwei Carbonylen absorbieren nicht wesentlich anders als *aci*-Nitro-essigsäure mit nur einem Carbonyl.

Bemerkenswert ist, daß auch das freie *aci*-Phenyl-nitromethan und seine Salze konjugierte *aci*-Nitro-Körper sind; man muß daher auch für den Benzolring, gleichwie für die anderen negativen Gruppen, eine Nebenvalenz-Wirkung annehmen, die sich wohl auf eine bestimmte Stelle konzentriert, also nicht dem Benzolring als Ganzem zukommt.

Je nachdem man als solche die *para*- oder *ortho*-Stellung annimmt, erhalten diese Phenyl-nitromethan-Derivate die Formel:



in denen wieder der oben erwähnte Sechsring vorhanden ist¹⁾.

Alle die vorgenannten, z. T. recht verschiedenen konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen sind optisch einander überaus ähnlich; somit ist sowohl der Molekülrest als auch die Natur des negativen Radikals nur von untergeordneter Bedeutung für die Bildung des charakteristischen Absorptionsbandes.

Es zeigte sich ferner, daß die Absorption der *aci*-Nitro-Körper durch Dissoziation nicht verändert wird, daß also die Ionen mit den nicht dissoziierten Formen identisch sind. Dies kann natürlich konstitutiv nur unter der Voraussetzung erklärt werden, daß bei der Dissoziation der typische Sechsring unverändert bleibt, und führt zu der Annahme, daß die Ionenbildung gemäß den Anschauungen von A. Werner²⁾ in erster Linie eine Hydratisierung ist, die für die Säuren etwa folgendermaßen aufzufassen und zu veranschaulichen wäre: Der ionisierbare Wasserstoff der *aci*-Nitrogruppe lagert zuerst Wasser an

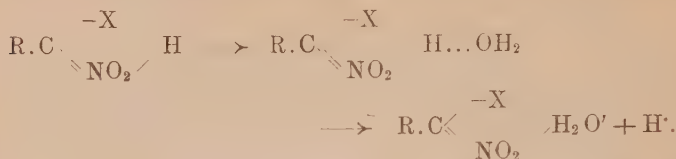
¹⁾ Nach einer soeben erschienenen Mitteilung von W. Steinkopf (J. pr. [2] 84. 687) wird die »von Hantzsch merkwürdiger Weise ohne ersichtlichen Grund verlassene Formel für *aci*-Phenylnitromethan $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{N}\cdot\text{OH}$ « den



Tatsachen, besonders dem Übergang in Hydroxamsäuren besser gerecht, als die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Der Hauptgrund, weshalb ich mich der letzteren angeschlossen habe, liegt in der Rückverwandlung der *aci*-Nitrokörper in echte Nitrokörper. Eine Verbindung, in der nach der ersteren Formel bereits eine beständige Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung vorhanden wäre, könnte sich meines Erachtens kaum spontan in den echten Nitrokörper $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ zurückisomerisieren. Übrigens läßt sich auch die Konjugation mit dieser Formel weit weniger gut darstellen. Nach meiner Ansicht besitzt dieselbe nur die Bedeutung eines nicht isolierbaren Zwischenzustandes bei der Umwandlung in Hydroxamsäuren.

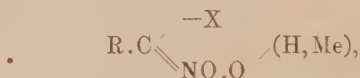
²⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 229.

und bildet ein »Hydroxonium«-Salz mit der Gruppe $H...OH_2$, von dem sich dann ein Wasserstoffatom als Ion abtrennt:

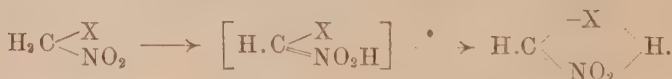


Ähnlich würde sich bei den Salzen das Metall erst hydratisieren und dann als Ion abtrennen.

Die optische Untersuchung hat weiterhin ergeben, daß niemals, wie wohl a priori denkbar gewesen wäre, einfache *aci*-Nitro-Körper mit einem ungesättigten Radikal, also von der Formel $R.C \leq \overset{X}{\text{NO.O}}(H, Me)$ existieren. Die Konjugation, d. i. die Nebenvaleanzwirkung,



tritt also immer auf, sobald sie überhaupt möglich ist. Oder mit anderen Worten: Die sehr schwach selektiv absorbierenden echten Nitrokörper mit einer zweiten negativen Gruppe isomerisieren sich als Pseudosäuren (durch Wasser oder Alkalien) niemals nur zur ersten Stufe der schwach allgemein absorbierenden einfachen *aci*-Nitro-Körper, sondern stets sofort zu der zweiten Stufe der häufig fast 1000-mal so stark und selektiv absorbierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körper, so daß in dem folgenden Umwandlungsschema das Mittelglied nicht existiert:



Konjugierte *aci*-Nitro-Körper sind weitaus beständiger als einfache; denn sie treten nicht nur in Salzen, wie diese, sondern auch bisweilen in Estern und freien Nitronsäuren auf; die Konjugation stabilisiert also wohl durch Herstellung des Sechsrings die Gruppe $NOOH$. Diese Beständigkeit geht so weit, daß viele konjugierte Nitronsäuren sich überhaupt nicht zu dem echten Nitrotyp isomerisieren können; die bisher bevorzugte Formulierung von freien Nitroverbindungen als echte Nitrokörper ist somit nicht nur unberechtigt, sondern bisweilen direkt unrichtig. Die Einflüsse, welche in einigen Fällen diese besondere Stabilität des konjugierten *aci*-Nitrotyps bewirken, ließen sich nicht ermitteln, da selbst nahe verwandte Verbindungen, wie Nitro-malonester und Nitro-cyan-acetamid.

sich in dieser Hinsicht verschieden verhalten.; nur bezüglich der *aci*-Nitroester ergab sich, daß solche ausschließlich von Nitro-Verbindungen mit mindestens zwei weiteren negativen Radikalen existieren.

Die Natur der homogenen (festen oder flüssigen) Nitro-Körper konnte indirekt auf Grund folgender Tatsache ermittelt werden: Nitro-malonester ist zwar in dissoziierenden Medien partiell in der konjugierten *aci*-Form, in allen indifferenten Medien jedoch, wie auch in konzentrierter Schwefelsäure, als echter Nitro-Körper gelöst. Aber auch im homogenen, flüssigen Zustand ist er nach dem optischen Befunde ein echter Nitro-Körper. Da also durch indifferente Lösungsmittel die Konstitution einer Nitro-Verbindung gegenüber dem homogenen Zustand nicht verändert wird, so darf man schließen: Nitro-Körper haben in homogenem Zustand denselben Typus wie in indifferenten Medien. Wenn daher, wie später gezeigt werden wird, Fulminursäure und die Nitrobarbitursäuren in indifferenten Lösungsmitteln oder Schwefelsäure den konjugierten Typus darstellen, so sind sie demnach auch im homogenen Zustand als konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen aufzufassen.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen über die Konstitution im homogenen Zustande ergab sich nun, daß die homogene freie Nitro-Verbindung vorkommen kann:

a) nur als echter Nitrotyp; Nitrotyp: stabil; *aci*-Typ: fehlt. Wasser bildet daraus die einfache oder konjugierte *aci*-Form

α) optisch nachweisbar überhaupt nicht (Mononitro-paraffine)¹⁾,

β) merklich, aber auch bei sehr starker Verdünnung ($v = 10000$) nur partiell (Nitro-acetaldoxim),

γ) bei sehr starker Verdünnung praktisch vollständig (Dinitro-methan, Nitroform, Nitro-malonester);

b) sowohl als echter Nitrotyp, wie auch als konjugierter *aci*-Nitrotyp; Nitrotyp: stabil; *aci*-Typ: labil (Phenyl-nitromethan);

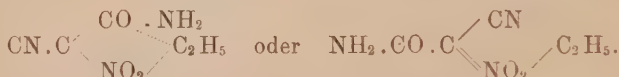
c) nur als konjugierter *aci*-Nitrotyp; Nitrotyp: fehlt; *aci*-Typ: stabil (Nitro-barbitursäuren, Fulminursäure = Nitro-cyan-acetamid).

Die Übereinstimmung der optischen und chemischen Resultate betreffs der Konstitution gewisser Nitro-Körper geht aus folgenden Beispielen hervor, die natürlich zugleich als Stützen für die Zuverlässigkeit der Absorptions-Methode gelten können:

¹⁾ Daß trotzdem etwas *aci*-Form, allerdings in äußerst geringer Menge, vorhanden ist, haben H. Ley und A. Hantzsch durch Leitfähigkeit nachgewiesen (B. 39, 3151 [1906]).

1. Phenyl-nitro-methan wird bekanntlich aus seinen Salzen als labiler *aci*-Nitro-Körper gefällt und verwandelt sich, auch in Lösung zufolge der bis fast auf Null sinkenden Leitfähigkeit¹⁾, allmählich in den stabilen echten Nitro-Körper. Diese Erscheinung wird auch durch die Absorptionskurve und ihre allmählichen Veränderungen unter den genannten Bedingungen auf Tafel X sehr deutlich zum Ausdruck gebracht.

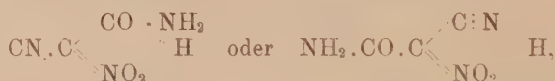
2. Der eine Ester der Fulminursäure (Nitro-cyan-acetamid) wurde von Nef durch seine Spaltung in Aldehyd und Desoxy-fulminursäure, $\text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{C}(\text{NOH}).\text{CN}$, als *aci*-Nitroester, $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{C}(\text{:NOOC}_2\text{H}_5).\text{CN}$, erwiesen. In der Tat gibt dieser Ester auch nach Tafel XII das zu erwartende Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe, ist also im Sinne einer der beiden folgenden Nebenvalenzformeln konstituiert:



3. Andererseits ist der Ester aus Nitroform-silber und Jodmethyl schon von Hantzsch und Rinckenberger²⁾ als Trinitro-äthan, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)_2$, folglich als echter C-Ester erkannt worden; im Einklang damit ist seine Absorptionskurve (Tafel VIII) identisch mit Kurve 1b der Tafel I.

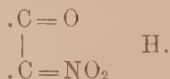
Aber auch umgekehrt ließ sich bisweilen die noch unsichere Konstitution von Nitro-Körpern durch die Absorptionsmethode bestimmen:

1. Die freie Fulminursäure zeigt in den verschiedensten Medien stets das Band der konjugierten *aci*-Nitro-Körper und besitzt somit unter allen Bedingungen eine der beiden Formeln:



enthält also keine echte Nitrogruppe.

2. Für die Nitro-barbitursäuren gilt ganz dasselbe; auch sie sind unter keinen Bedingungen echte Nitro-Körper, sondern stets konjugierte *aci*-Nitro-ketone mit der Gruppe



3. Quecksilber-nitroform absorbiert zwar in Wasser wie das Kaliumsalz, d. i. als konjugierter *aci*-Nitro-Körper, dagegen in

¹⁾ A. Hantzsch und A. Veit, B. **32**, 621 [1899].

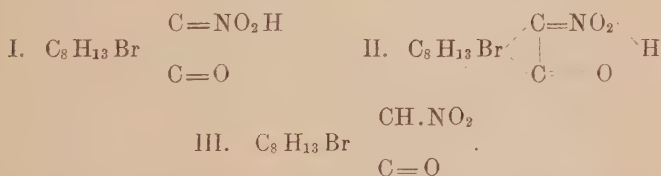
²⁾ B. **32**, 628 [1899].

Chloroform-Lösung, ähnlich dem Nitroform, wie ein echter Nitro-Körper (Tafel VIII); dadurch wird die Ansicht von H. Ley¹⁾ bestätigt, daß Quecksilber-nitroform kein eigentliches Salz, sondern eine metallorganische Verbindung der Formel $\text{Hg.C}(\text{NO}_2)_3$ ist, die, wie Nitroform selbst, erst durch Wasser isomerisiert wird.

4. Brom-nitro-malonester ist zufolge seiner Absorptionskurve (Tafel IX) ein echter Nitro-Körper, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$, so daß die ihm wegen seines Verhaltens gegen Alkalien von Willstätter²⁾ erteilte Formel eines Bromoxyl-Derivates der *aci*-Reihe, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C:NOOBr}$, nicht aufrecht zu erhalten ist.

5. Ebenso ist der durch Methylierung der Dimethyl-nitro-barbitursäure erhaltene Ester nicht, wie seine Entdecker Hantzsch und Salway³⁾ wegen gewisser Analogien seiner Zersetzungsprodukte mit denen des Nef'schen Fulminursäureesters glaubten, ein *aci*-Nitro-ester mit der Gruppe $\text{CO.C}(\text{:NOOCH}_3).\text{CO.}$, sondern nach seiner Absorptionskurve auf Tafel XIII ein echter Nitro-Körper mit der Gruppe $\text{CO.C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2).\text{CO.}$

6. Der sogenannte π -Brom-nitro-campher soll nach Lowry und Desch⁴⁾ auf Grund seines magnetischen Drehungsvermögens ein *aci*-Nitro-Körper (Formel I) sein und sich in Lösung weitgehend zur Pseudosäure (III) isomerisieren:



Die nicht existenzfähige einfache *aci*-Nitro-Gruppe (I) müßte sich jedoch sofort in die konjugierte *aci*-Nitro-Gruppe (II) umlagern und als solche, selbst nach teilweiser Isomerisation zur Pseudosäure (III), noch stark selektiv absorbieren. Tatsächlich absorbieren aber nach den Messungen genannter Autoren die Lösungen des π -Brom-nitro-camphers (in Alkohol oder Äthylendichlorid) sehr schwach (Kurve 1a der Tafel I) und enthalten daher nur den echten Nitro-Körper (III)⁵⁾.

¹⁾ B. **32**, 1357 [1899]; **38**, 973 [1905]. ²⁾ B. **37**, 1775 [1904].

³⁾ A. Hantzsch, B. **40**, 1526 [1907].

⁴⁾ Soc. **95**, 807 [1909].

⁵⁾ Die alkoholische Lösung absorbiert im Wellengebiet des Bandes der Salzlösung (Kurve 3) etwas stärker als die in Äthylendichlorid, was wohl auf einen geringen Wassergehalt der ersteren zurückzuführen sein wird.

7. Nitro-methan-natrium ist zufolge seiner Absorption in reinem Zustande überhaupt nicht zu erhalten. Seine Lösung zersetzt sich spontan und kondensiert sich entgegen anderen Angaben überwiegend zu Methazonsäure (Nitro-acetaldoxim):



wie die Veränderung der Absorptionskurve zeigt.

Die Absorptionsmessung kann also insbesondere auch bei Auffindung von Zersetzungsprodukten gute Dienste leisten und, wie im vorliegenden Falle, mitunter eine umständlichere chemische Untersuchung ersetzen.

Veränderungen der Absorptionsspektren von Nitro-Körpern und ihre Ursachen.

Die im allgemeinen Teil schematisierten Absorptionskurven der drei Gruppen von Nitro-Körpern werden natürlich bei den einzelnen Verbindungen durch die mit der Nitrogruppe verbundenen und an sich schwach absorbierenden Molekülreste und durch die verschiedenen Lösungsmittel etwas beeinflusst.

a) Die optischen Einflüsse des Molekülrestes

treten bei den sehr stark absorbierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körpern ganz zurück. So bleibt die breite Form und die Lage des ihnen eigentümlichen Bandes (für $\frac{1}{10000}$ -Lösungen Minimum bei ca. 12.6 mm, Maximum bei ca. 160 mm Schichtdicke) sogar bei aromatischen Derivaten (Phenyl-nitromethan, Nitro-phenol) unverändert. Dagegen machen sich diese sekundären Beeinflussungen, wie zu erwarten, stärker bemerkbar bei den sehr schwach absorbierenden echten Nitro-Körpern, die nur in relativ konzentrierten ($\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -) Lösungen selektiv absorbieren. Das flache Band der Mononitro-paraffine kommt durch Einführung mehrerer Nitrogruppen oder negativer Radikale etwas (wenn auch nur wenig) tiefer zu liegen und wird bei stärkerer Absorption des Molekülrestes zuerst in einen Sprung und weiterhin sogar unter Umständen in eine allgemeine Absorption verwandelt. Letzteres zeigt sich z. B. am Nitro-isobornsteinsäureester und an der Methyl-Verbindung der Dimethyl-nitro-barbitursäure (Tafeln IX und XIII), die beide echte Nitro-Körper sind.

b) Die optischen Einflüsse der verschiedenen Lösungsmittel.

Wenn sich die chemische Konstitution des gelösten Stoffes durch die Lösungsmittel nicht verändern kann (wie z. B. bei den zwei soeben genannten Verbindungen), dann sind die Absorptionskurven

eines solchen Nitrokörpers in verschiedenen Medien einander außerordentlich ähnlich, oft sogar praktisch identisch. So absorbiert z. B. auch das durch Leichtlöslichkeit in Essigester bemerkenswerte Kaliumsalz des Tribrom-3.5-dinitro-phenols¹⁾ nach den hier nicht wiedergegebenen photographischen Aufnahmen von Dr. J. Lifschitz in Wasser, Alkohol und Essigester nur sehr wenig verschieden. Besitzt das Medium eine Eigenabsorption, so macht sich deren Einfluß auf die Absorption des gelösten Stoffes nicht erst bei denjenigen Wellenlängen bemerkbar, wo das reine Lösungsmittel für sich absorbiert, sondern sie verstärkt die Absorption der Substanz bereits im Bereich der benachbarten größeren Wellen, indem sie die Kurve etwas, jedoch nur unbeträchtlich, nach Rot verschiebt.

Dagegen ist die Natur des Lösungsmittels von beträchtlichem Einfluß auf die Absorption bei leicht isomerisierbaren, also chemisch veränderlichen Nitrokörpern, indem die verschiedenen Medien hier das Konzentrationsgleichgewicht der isomeren Formen in ganz verschiedener Weise beeinflussen.

Nächst den in allen Fällen total isomerisierenden Alkali-Lösungen ist das Wasser das einzige neutrale Medium, das gewisse echte Nitro-Körper bei genügender Verdünnung praktisch vollständig in konjugierte *aci*-Nitro-Körper verwandeln kann (Di- und Trinitro-methan, Nitro-malonester bei $\nu = 10\,000$). Schon sehr viel schwächer wirkt in diesem Sinne der Methylalkohol, und praktisch kaum oder überhaupt nicht mehr nachweisbar reiner Äthylalkohol, Äther, Chloroform und konzentrierte Schwefelsäure. Hingegen genügt in indifferenten Medien für manche Nitro-Körper selbst ein sehr geringer Gehalt an Wasser, um sie partiell zu konjugierten *aci*-Nitro-Körpern zu isomeri-

¹⁾ Die bekannten gelben und roten chromoisomeren Formen des Kaliumsalzes aus Tribrom-3.5-dinitro-phenol sollen sich nach N. Rosanoff (B. 40, 330, 341 [1907]) dadurch von allen anderen Chromoisomeren unterscheiden, daß ihre Lösungen in Alkohol anfangs verschiedenfarbig sein und erst nach kurzer Zeit gleichfarbig werden sollen. Diese Angabe ist indes, wie Hr. Dr. H. Gorke schon vor längerer Zeit gefunden und Hr. Dr. J. Lifschitz neuerdings bestätigt hat, unrichtig. Beide Lösungen sind sofort optisch identisch. Vielleicht ist der Irrtum Rosanoffs dadurch veranlaßt worden, daß er einen durch metallisches Calcium entwässerten Alkohol verwendete, der hierbei aber leicht wechselnde Mengen anderer Verunreinigungen aufnimmt. Jedenfalls besteht also die einzige Ausnahme von der Regel nicht mehr, daß Chromoisomere mit unmeßbarer Geschwindigkeit in Lösung optisch identisch werden. Übrigens sei noch bemerkt, daß das bisher schwer zu isolierende gelbe Salz leicht durch rasches Verdampfen der Essigester-Lösung erhalten wird, und daß das reine Tribrom-3.5-dinitro-phenol nicht nach Rosanoff bei 185°, sondern entsprechend den früheren Angaben bei 194–195° schmilzt.

sieren. So beim Nitro-malonester, der in ganz absolutem Alkohol nur als echter Nitro-Körper gelöst ist, aber schon in käuflichem absoluten Alkohol merkliche Mengen des konjugierten *aci*-Typus enthält. Von Verdünnung zu Verdünnung verschiebt sich dann das Gleichgewicht noch mehr zu dessen Gunsten. Die dadurch bedingte Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes verschwindet also bei Anwendung völlig wasserfreien Alkohols. Auch Äther ist, weil er leicht Wasser anzieht, kein geeignetes Lösungsmittel für leicht isomerisierbare Nitro-Körper; ebenso sind Chloroform und Eisessig wegen ihrer beträchtlichen Eigenabsorption nur in beschränktem Maße verwendbar. Das beste Mittel, um den echten Nitrotypus zu konservieren oder herzustellen, ist jedoch konzentrierte Schwefelsäure.

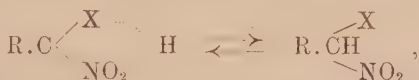
Sie besitzt keine störende Eigenabsorption und nimmt etwa beigemengtem Wasser jeden Einfluß auf das Gleichgewicht. Auch sind die echten Nitro-Körper darin bei gewöhnlicher Temperatur erstaunlich beständig; sogar Nitro-methan läßt sich darin unverändert photographieren, obwohl dessen Salze bekanntlich momentan von Säuren zersetzt werden. Die völlige Intaktheit von Nitrokörpern in schwefelsaurer Lösung läßt sich häufig dadurch nachweisen, daß, wenn man die $\%_{100}$ -Lösung mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht hat, die Kurve des Salzes mit absoluter Genauigkeit zum Vorschein kommt. Auch braucht man in vielen Fällen die freie Nitro-Verbindung nicht zu isolieren, sondern einfach die betreffenden Salze in Schwefelsäure lösen, die zu dem Zwecke meist mit $\frac{1}{2}$ —1 Volumteil Wasser verdünnt werden kann. Denn solche Lösungen lieferten gleiche Absorptionskurven wie die in absoluter Säure und erbrachten so den Beweis, daß auch bei den stärkst sauren Nitro-Körpern, z. B. dem Nitroform, bereits in derart verdünnter Schwefelsäure der Endzustand in der Verschiebung des Gleichgewichts erreicht, d. h. praktisch nur echter Nitro-Körper vorhanden ist.

Aber auch umgekehrt vermag konzentrierte Schwefelsäure die absolute Stabilität gewisser konjugierter *aci*-Nitro-Körper, also deren Unfähigkeit anzuzeigen, in Form echter Nitro-Körper aufzutreten. Dies gilt z. B. für die Nitro-barbitursäuren und die Fulminursäure, deren typisches *aci*-Nitro-Band in Schwefelsäure ebenso wie in Wasser oder Alkali erhalten bleibt. Man ersieht hieraus, daß im Gegensatz zu der bisherigen Ansicht der konjugierte *aci*-Nitrotypus sogar den stabileren Zustand darstellt als der echte Nitrotypus; denn es gibt keinen isomerisierbaren echten Nitro-Körper, der nicht auch (wenigstens in Alkalilösung) in der *aci*-Form auftreten könnte; es gibt aber konjugierte *aci*-Nitro-Körper, die niemals, auch nicht in Schwefelsäure, zu den echten Nitro-Körpern isomerisiert werden.

c) Verschiebung der Absorption konjugierter *aci*-Nitro-Körper als Folge chemischer Veränderungen.

Wie bereits in der schematischen Tafel I angezeigt ist, kann sich das tiefe Band der konjugierten *aci*-Nitro-Gruppe entweder vertikal (nach oben) oder horizontal (nach dem Rot zu) verschieben. Ersteres bedeutet eine Veränderung der Intensität (Quantität), letzteres eine Veränderung der Qualität der Absorption. Beide Erscheinungen werden durch ganz verschiedene chemische Änderungen der gelösten Nitro-Körper hervorgerufen. Wir betrachten zuerst den einfacheren Fall.

1. Die Vertikalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes aus seiner normalen Lage nach oben (Tafel I, Kurve 3a), d. h. sein Auftreten bei größeren Schichtdicken, ist bedingt durch Gleichgewichtsänderungen zwischen konjugiertem *aci*-Nitro-Körper (echter Säure) und echtem Nitro-Körper (Pseudosäure):



und bedeutet natürlich, daß in dem Gleichgewicht die Konzentration des sehr stark absorbierenden *aci*-Nitro-Körpers zugunsten des sehr schwach absorbierenden echten Nitro-Körpers abgenommen hat. Man kann sogar aus der Lage des verschobenen Bandes die Mengenverhältnisse der beiden Formen annähernd schätzen. Die Verhältnisse lassen sich am besten am Beispiel des Dinitro-methans näher verfolgen, weil hier das tiefe Band der konjugierten *aci*-Form und der flache Sprung des echten Nitro-Körpers in der horizontalen Richtung so weit auseinander liegen, daß auch bei gleichzeitigem Auftreten beider Formen jede Absorption in ihrer charakteristischen Gestalt zu erkennen ist.

Bei $1/10000$ sind die Kurven für die wäßrigen Lösungen des freien Dinitro-methans und seiner Salze identisch (Tafel VII, Kurve 2). Dies bedeutet natürlich, daß gleich den Salzen auch der freie Nitro-Körper vollständig in der konjugierten *aci*-Form vorliegt, daß das Gleichgewicht also total nach deren Seite verschoben ist. Während das Kaliumsalz bei dieser Verdünnung vollständig ionisiert ist, berechnet sich für die Säure aus der Affinitätskonstante $k = 0.000268^1$ der dissoziierte Teil bei 25° zu rund 75 %. Der vierte Teil aller Säuremoleküle ist also noch im ungespaltenen Zustand vorhanden. Da nun Säure- und Salzlösung gleiche Absorption zeigen, so übt die

¹⁾ A. Hantzsch und A. Veit, B. **32**, 626 [1899].

Ionisation auch hier keinen wesentlichen Einfluß auf diese aus. Dies wird auch durch das Verhalten der Fulminursäure (siehe Tafel XII) bestätigt, wonach sogar die in Äther völlig undissoziierte Säure optisch so gut wie identisch mit dem völlig dissoziierten Salz ist. Aber schon bei $^{11}/_{1000}$ hat sich die Absorption des Dinitro-methans (Kurve a) gegenüber der einer $^{11}/_{10000}$ -Lösung und des Salzes (Kurve 2) nach oben verschoben. Dadurch wird angezeigt, daß in der konzentrierteren Lösung ein Teil des Dinitro-methans als schwach absorbierende Pseudosäure $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ vorliegt, so daß die Gesamtabsorption nicht mehr den vollen Betrag der reinen *aci*-Form erreicht. Die Schichtdicken 10, 8 . . . einer $^{11}/_{1000}$ -Lösung absorbieren also geringer als die Schichtdicken 100, 80 . . . einer $^{11}/_{10000}$ -Lösung; ein dadurch bedingtes ineinanderschieben der Bänder ist das Merkmal für die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Versetzt man nun gar die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt, je nach dem Grade des Ansäuerns, eine gewaltige Rückverwandlung der *aci*-Form zur Pseudosäure, wie die mit b—d bezeichneten Kurven erkennen lassen. In konzentrierter Schwefelsäure endlich ist, wie auch in Äther und Chloroform, praktisch nur die Pseudosäure enthalten (Kurve 1).

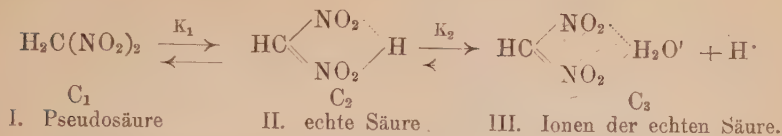
Es ist selbstverständlich, daß die Tiefe oder Persistenz des Bandes (der Abstand von Maximum und Minimum in senkrechter Richtung) bei der Verschiebung nach oben abnehmen muß, wenn sich die Absorption des mit der konjugierten *aci*-Form im Gleichgewicht befindlichen echten Nitro-Körpers teilweise darüberlagert. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß eine ähnliche kombinierte Absorptionskurve der echten Nitro-Form und der konjugierten *aci*-Form künstlich, d. h. durch Mischung eines echten Nitro-Körpers und eines konjugierten *aci*-Nitro-Körpers in Lösung erhalten werden kann, indem man z. B. eine gemeinsame alkoholische Lösung von Dimethyl-nitro-barbitursäure (konjugierte *aci*-Form) und Nitro-malonester (echte Nitro-Form) in geeigneten Konzentrationen photographiert.

In Hinsicht auf zwei kürzlich erschienene Arbeiten über das colorimetrische Verdünnungsgesetz¹⁾ sei hier auf die Ursache der bereits im allgemeinen von H. Ley²⁾ erörterten Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes am Beispiel wäßriger Dinitro-methan-Lösungen etwas näher eingegangen. Unter der berechtigten Annahme, daß die Konzentration etwa vorhandener Ionen der Pseudosäure äußerst

¹⁾ J. Piccard, A. **381**, 347 [1911] und A. Hantzsch, A. **384**, 135 [1911].

²⁾ H. Ley, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. Leipzig 1911. S. 61.

gering und zu vernachlässigen ist, hat man in einer solchen Lösung folgendes Gleichgewicht¹⁾:



Die Konzentrationen der drei Formen seien C_1 , C_2 und C_3 . Während das Konzentrationsverhältnis der Formen I und II, wenn sie für sich allein im Gleichgewicht existieren könnten, von der Verdünnung unabhängig sein würde, wie aus der Umlagerungskonstante $K_1 = \frac{C_2}{C_1}$

ohne weiteres hervorgeht, ergibt sich für das Gleichgewicht der Formen II und III eine in der Dissoziation begründete Abhängigkeit von der Konzentration, wie in der Gleichung der Dissoziationskonstanten:

$$K_2 = \frac{C_3^2}{C_2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \quad \text{durch den Faktor } v \text{ zum Ausdruck kommt.}$$

Nichtsdestoweniger könnte dann, wenn beide Formen nur für sich allein im Gleichgewicht existieren würden, das Beersche Gesetz nicht ungültig sein, weil der dissoziierte und undissoziierte Teil praktisch gleichfarbig sind. Erst durch Vereinigung der Gleichgewichte I—II und II—III zu dem oben formulierten Doppel-Gleichgewicht verliert das Beersche Gesetz seine Gültigkeit, insofern die Verschiebung des (für die Farbe gleichgültigen) Dissoziationsgleichgewichts rückwirkend das Gleichgewicht I—II zwischen der schwach absorbierenden Pseudosäure und der stark selektiv absorbierenden echten Säure zugunsten der letzteren, also der größeren Farbigkeit, verschiebt. Das Band der $1/10000$ wässrigen Lösung von Dinitro-methan liegt dementsprechend tiefer als das einer $1/1000$ -Lösung von zehnmal kleinerer Schichtendicke.

Auch die Beziehungen zwischen Isomerisation und Dissoziation werden durch die oben angeführten Gleichgewichte veranschaulicht. Im allgemeinen wird der isomerisierte Anteil einer Pseudosäure dem ionisierten Anteil der echten Säure nicht gleich, sondern größer sein; oder mit anderen Worten: Die Isomerisation wird als der primäre Vorgang weitgehender erfolgen und eher vollständig sein, als die Ionisation. Dies ist in der Tat beim Dinitro-methan der Fall, da dessen $1/10000$ -Lösung praktisch völlig zur konjugierten *aci*-Form isomerisiert, aber nur zu rund $3/4$ ionisiert ist. Nur in gewissen Grenzfällen, wie z. B. für Violursäure-Lösungen, scheint das Verbindungsglied, die undissoziierte echte Säure, praktisch aus dem Gleich-

¹⁾ H. Ley und A. Hantzsch, B. 39, 3151 [1906].

gewicht herauszufallen, da nach J. Wagner¹⁾ der farbige Anteil der Violursäure gleich groß ist wie der ionisierte Anteil.

2. Die Horizontalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes (Tafel I, Kurve 3b) bedeutet eine Veränderung der Qualität der Absorption und hängt aufs engste zusammen mit der von A. Hantzsch und A. Salway²⁾ entdeckten

Chromoisomerie von Salzen gewisser *aci*-Nitro-Körper, die sich am besten an den Nitro-barbitursäuren und ihren Salzen entwickeln läßt. Nitro-barbitursäure und Dimethyl-nitro-barbitursäure sind farblos und werden auch von indifferenten Medien und Schwefelsäure farblos, dagegen von ionisierenden Medien (Alkohol und Wasser) gelb gelöst, bilden also gelbe Alkoholate, Hydrate und Ionen. Die schon hiermit angedeutete Existenz einer farblosen und einer gelben Reihe tritt in den Salzen farbloser Kationen noch deutlicher hervor. Sie sind teils farblos, wie alle Salze der Nitro-barbitursäure und das Silber- und Ammonium-Salz der Dimethyl-nitro-barbitursäure, teils gelb, wie sämtliche übrigen Salze der letzteren. Zuzufolge der optischen Untersuchung zeigen alle, auch die farblosen Lösungen und sogar die der Säuren in konzentrierter Schwefelsäure, das typische Band der konjugierten *aci*-Nitro-Körper. Die Säuren treten also in Lösung unter keinen Umständen (auch nach den obigen Darlegungen nicht im festen Zustand) als echte Nitro-Körper auf. Sie sind aber auch in den farblosen Lösungen ebensowenig wie die farblosen Salze einfache *aci*-Nitro-Körper mit der Gruppe $\text{CO.C}(\text{:NOOMe}).\text{CO}$, als welche sie schwach allgemein absorbieren sollten, sondern stets konjugierte *aci*-Formen mit der Gruppe $\text{CO.C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} (\text{H, Me})$.

Die Unterschiede zwischen der farblosen und der gelben Reihe können also nicht, wie der eine von uns (Hantzsch) früher glaubte, darauf beruhen, daß die Konjugation in den farblosen Salzen noch nicht, sondern erst in den gelben Formen auftreten solle³⁾. Vielmehr

¹⁾ Ph. Ch. 12, 314 [1893].

²⁾ B. 40, 1523 [1907].

³⁾ Dieses Beispiel zeigt wohl besonders deutlich, daß man aus der bloßen An- oder Abwesenheit der (sichtbaren) Farbe ohne Berücksichtigung der auch das Ultraviolett umfassenden Gesamtabsorption keine Schlüsse auf Konstitutionsänderung ziehen darf. Denn einige Salze der Dimethyl-nitro-barbitursäure sind farblos wie Nitro-methannatrium, andere Salze und die Ionen sind gelb. Und doch gehören nicht, wie bisher angenommen, konstitutiv die beiden farblosen Formen gegenüber den gelben zusammen, sondern vielmehr die farblosen und gelben Salze und Ionen der Dimethyl-nitro-barbitursäure als konjugierte *aci*-Nitro-Körper gegenüber dem farblosen nicht konjugierten *aci*-Nitro-methan-Salz, wie die Tafeln XIII, XIV und IV beweisen.

ist in beiden Reihen die banderzeugende Atomgruppierung bereits vorhanden, und die gelben Nitro-barbitursäure-Lösungen unterscheiden sich von den farblosen nur durch die Horizontalverschiebung der Absorptionsbänder, bei der aber der Charakter der Absorption völlig erhalten bleibt. Wir haben also dieselben beiden optisch verschiedenen Typen in Lösung, die in Form der farblosen und gelben Reihe im festen Zustande existieren. Die Chromoisomerie dieser »Isonitro-ketone« wird bei der großen, optischen Ähnlichkeit beider Reihen wohl kaum anders als durch Valenz-isomerie zu erklären sein, wie sie A. Hantzsch¹⁾ auf Grund ähnlicher Verschiebungen der Absorptionskurven bei den Lösungen polychromer Salze aus Isonitroso-ketonen angenommen hat. Solche Valenzisomere unterscheiden sich danach nur durch Verschiebung der Haupt- und Nebervalenzen, d. i. durch »Allodesmie«. Zu den bisher betrachteten konjugierten *aci*-Nitro-keton-Salzen (I) gesellen sich also die valenzisomeren, konjugierten Nitroenol-Salze (II):



Welche Formel den farblosen Salzen und Säuren und welche den gelben Salzen und Ionen zukommt, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Die Horizontalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes ist nicht etwa auf die Nitro-barbitursäuren beschränkt, sondern tritt ähnlich auch bei den stets farblosen Lösungen von Fulminursäure (Nitrocyan-acetamid) und Phenyl-cyan-nitro-methan auf und ist natürlich hier gleichfalls durch Valenzisomerie zu erklären. Nur weil in den letzteren Fällen die Verschiebung nicht bis ins sichtbare Spektralgebiet hinübergreift, bleiben hier auch die stärker absorbierenden Formen noch farblos.

Derartige Valenzisomere sind dagegen nicht möglich bei Gleichheit der beiden in Konjugation tretenden Gruppen, also z. B. nicht bei Derivaten des Di- und Trinitro-methans, $R.C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix} Me$. Tatsächlich ist

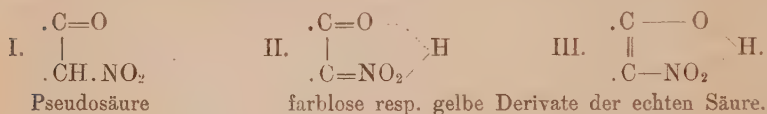
auch die typische Horizontalverschiebung des Bandes bei keiner einzigen dieser Lösungen beobachtet worden, wodurch die Richtigkeit der obigen Betrachtungen wesentlich gestützt wird.

Von den soeben besprochenen Verschiebungen der Absorption — entweder vertikal oder horizontal — ist gewöhnlich nur eine für jeden

¹⁾ B. 43, 82 [1910].

Nitro-Körper eigentümlich, während die andere dann fehlt. Welche Verschiebung vorliegt, erkennt man meist beim Ansäuern der Salzlösung. Rückt die Kurve dabei nach oben, so fehlt die valenzisomere *aci*-Nitro-Verbindung; verschiebt sie sich nach rechts, so fehlt die strukturisomere echte Nitro-Verbindung (Pseudosäure).

Nicht immer jedoch sind die Verhältnisse so einfach. Vom Nitromalonester z. B. existieren sowohl die Pseudosäure, als auch zwei valenzisomere *aci*-Formen, und zwar die letzteren in den farblosen Salzen und den gelben Hydraten und Ionen, so daß hier Struktur- und Valenz-isomerie in Sinne folgender Formeln anzunehmen ist:



Wenn trotzdem in den Kurven (Tafel IX) die dem Gleichgewicht der Formen II und III entsprechende Horizontalverschiebung nicht zu beobachten ist, so liegt das daran, daß die farblosen Salze nicht ohne gleichzeitige Hydratisierung in Lösung gebracht werden können, daß der farblose Typus in wäßriger Lösung also nicht erhalten bleibt.

Der Einfluß der Temperatur

sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Daß die gelben Lösungen von Nitro-Verbindungen mit wachsender Temperatur ihre Farbe vertiefen, ist schon lange bekannt¹⁾ und dem bloßen Auge wahrnehmbar; die Erscheinung hängt mit der Verschiebung des Gleichgewichts Pseudosäure $\rightleftharpoons$ echte Säure zusammen. Bei chemisch unveränderlichen Nitro-Körpern dagegen, z. B. dem Fulminursäureester, Schmp. 155°, ist der bathochrome Einfluß der Temperaturerhöhung äußerst gering. Die bei Zimmertemperatur und bei 64° aufgenommenen Kurven differieren im Maximum nur um etwa 30 Wellenlängen, so daß die Verschiedenheit fast noch innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt.

Nitro-phenole als konjugierte *aci*-Nitro-Körper.

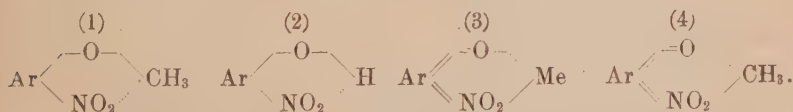
p-Nitro-phenol (Tafel XV) soll nach Baly²⁾ und seinen Mitarbeitern seine starke Selektivabsorption im wesentlichen dem Benzolkern verdanken. Die im Nitro-benzol durch die Nitrogruppe aufgehobene Selektivabsorption des Benzols soll durch positive Gruppen, wie durch das Hydroxyl im Nitro-phenol, verstärkt wieder hergestellt

¹⁾ A. Hantzsch, B. **32**, 585 [1899].

²⁾ Soc. **97**, 571 [1910].

werden. Diese Ansicht ist indeß nicht haltbar. *p*-Nitro-phenol gibt nämlich nach Baly in Wasser und indifferenten Medien ein tiefes Band, das dem der konjugierten *aci*-Nitrogruppe in rein aliphatischen konjugierten *aci*-Nitro-Körpern, z. B. in den Nitro-barbitursäuren, völlig ähnlich ist und auch bei genau den gleichen Schichtdicken und Schwingungszahlen wie dieses auftritt (Kurven 1 und 2). Wir beobachten also an diesem Benzol-Derivat den gleichen optischen Effekt wie bei Körpern, die gar keinen Benzolring enthalten. Somit kann aber der Benzolkern die typische selektive Absorption hier nicht veranlassen; ihre Ursache ist vielmehr, wie bei allen von uns untersuchten Nitro-Körpern, das Vorhandensein einer konjugierten *aci*-Nitrogruppe. *p*-Nitro-phenol ist also ein konjugierter *aci*-Nitro-Körper, für dessen Absorption die Wechselbeziehung zwischen Nitro- und Hydroxyl-Gruppe das wesentliche ist, der Benzolring dagegen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Der Benzolkern hat also nicht den ihm von Baly und auch von Waliaschko¹⁾ zugeschriebenen ausschlaggebenden Einfluß auf die Absorption des Nitrophenols; man kann sogar, da Nitro-barbitursäure gleich stark absorbiert, in diesem Falle nicht einmal von einer auxochromen Wirkung des Benzolringes sprechen.

Die Horizontalverschiebung des Bandes beim Alkalisieren der Lösung (Kurve 3) zeigt sich ebenfalls am Nitro-phenol, und zwar in genau derselben Weise, nur etwas stärker, wie bei den Nitro-barbitursäuren; auch hier läßt sie sich durch Annahme von Valenzisomerie erklären. Da nun die strukturell unveränderlichen *p*-Nitro-phenoläther (Kurve 4) optisch fast identisch mit dem *p*-Nitro-phenol sind, so wird in beiden der konjugierte Nitro-phenol-Typus vorliegen (Formeln 1 und 2). Die Salze absorbieren in Lösung sehr viel stärker; sie enthalten daher sicher mindestens ganz überwiegend die isomeren *aci*-Nitro-keton-Salze (Formel 3), deren Typus in den roten, chinoiden *aci*-Nitrophenol-estern (Formel 4) fixiert ist:



Leider ließ sich das Spektrum der sehr labilen *aci*-Nitro-phenol-äther auch nicht annähernd aufnehmen, da ihre dunkelroten Lösungen, namentlich bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht, sehr rasch durch Zersetzung verblaßten.

¹⁾ *JR* 42, 961 [1910].

Die obigen Ausführungen gelten aber vollständig nur für die symmetrische *para*-Reihe, in der danach »Brückenbindungen« angenommen werden können, z. B. im Sinne der folgenden Formeln für das benzöide Nitro-anisol und den chinoiden *aci*-Äther:



Die Absorptionskurven der *o*- und *m*-Nitrophenol-Derivate sind (nach Baly) viel komplizierter und scheinen durch Übereinanderlagerung einfacher Kurven entstanden zu sein. Wahrscheinlich hat der Benzolkern auf die Absorption dieser weniger symmetrischen Körper doch einen gewissen Einfluß, so sicher ihm in den *para*-Derivaten eine wesentliche Bedeutung nicht zukommt.

Analogie zwischen Nitro-Körpern und Ketonen.

Zum Schluß noch eine bemerkenswerte Parallele zwischen Ketonen und Nitro-Körpern, sowie speziell zwischen Acetessigester und Nitro-ketonen. Die Nitrogruppe verhält sich nämlich hinsichtlich ihrer Isomerisation der Carbonylgruppe optisch außerordentlich ähnlich.

1. Alle echten Nitro-Körper absorbieren gleich dem Aceton und den Dialkyl-acetessigestern (strukturell unveränderlichen Ketoformen) schwach selektiv bei gleich starker Konzentration.

2. Einfache *aci*-Nitro-Körper $>\text{C}:\text{NOOMe}$ absorbieren 'gleich der einfachen Enolform des Acetessigesters (dem Äthoxy-crotonsäureester) schwach allgemein bei gleichstarker Konzentration. Ähnlich werden sich wohl auch alle anderen aus Ketonen durch einfache Isomerisation entstandenen Enole oder Enolsalze verhalten, in denen wie bei dem (nicht isolierten) *trans* Enol des Acetessigesters

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{eine}$$

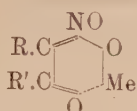
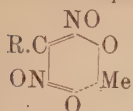
Konjugation nicht möglich ist.

3. »Konjugierte« *aci*-Dinitro-Körper und Nitro-ketone absorbieren gleich den Salzen aus Acetessigester und Diketonen stark selektiv bei gleichstarker, sehr großer Verdünnung.

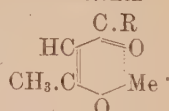
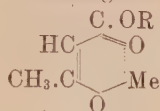
Auf Tafel II und III sind diese 3 typischen und paarweise überraschend ähnlichen Absorptionen der beiden Körperklassen zum Vergleich nebeneinander gestellt. Als Ursache der stark selektiven Absorption 3 wird man die in allen diesen »konjugierten« Formen anzunehmende Ringbildung anzusehen haben; können doch auch die Salze aus Acetessigester und Diketonen, entsprechend der für sie von

Hantzsch¹⁾ aufgestellten Nebenvalenz-Formel als »konjugierte« *aci*-oder-Enol-Salze bezeichnet werden.

Konjugierte *aci*-Nitro-Formen aus
Dinitro-Körpern Nitro-ketonen

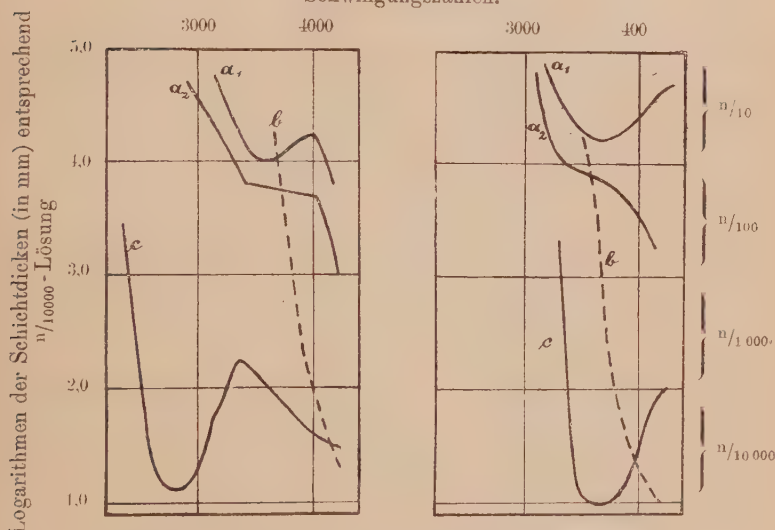


Konjugierte Keto-Enol-Form aus
Acetessigester Diketonen



Tafel II und III.

Schwingungszahlen.



Nitrokörper

und

Acetessigester.

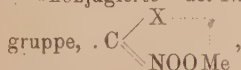
a ——— echte Nitrogruppe, C. NO_2

a₁: Nitroäthan; a₂: Dinitromethan.

b - - - - - einfache *aci*-Nitrogruppe,

C: NOOR, Nitroäthannatrium.

c ——— »konjugierte« *aci*-Nitro-



Salz des Dinitromethans.

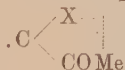
a ——— Ketogruppe, CO

a₁: Aceton; a₂: Diäthylacetessigester.

b - - - - - einfache Enolgruppe,

C(OR), Äthoxycerotonsäureester.

c ——— »konjugierte« Enolgruppe,



Salz d. Acetessigesters.

Oben ist festgestellt worden, daß eine *aci*-Nitrogruppe neben einem negativen Radikal ohne Konjugation nicht existieren kann. Hiernach wird auch die Enolgruppe neben anderen negativen Gruppen nicht ohne Nebenvalenz bestehen, also der nach dem einen von uns¹⁾

¹⁾ A. Hantzsch, B. 43, 3049 [1910].

bisher noch festgehaltene Unterschied zwischen der als *cis*-Enol bezeichneten Form des Acetessigesters und der *aci*-Form verschwinden, d. h. die offene *cis*-Form spontan in die ringförmige *aci*-Form übergehen.



Die spezielle Absorption der einzelnen Nitrokörper kann nunmehr meist kurz behandelt werden.

Nitro-methan und Nitro-äthan (Tafel IV).

Die Absorptionsverhältnisse dieser Mononitro-paraffine sind z. T. bereits von Baly und Desch¹⁾ festgestellt worden und konnten bestätigt werden. Der echte Nitro-Typ, $\text{CH}_3.\text{NO}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NO}_2$, wie er in wäßriger und alkoholischer, sowie nach unserer Untersuchung auch in schwefelsaurer Lösung besteht, weist ein kleines Band bei n'_{10} auf. Gibt man Natronlauge zur wäßrigen Lösung, so zeigt sich an seiner Stelle etwa in demselben Spektralgebiete allgemeine Absorption (Voll-Kurven 1 und 2). Optisch ist also die Gruppe $.\text{CHNO}_2$ durch schwache selektive, die konstitutiv nicht beeinflusste, einfache *aci*-Nitrogruppe $:\text{C}:\text{NOOMe}$ durch etwa gleich schwache, aber allgemeine Absorption charakterisiert²⁾.

Chlorpikrin, $\text{Cl}_3\text{C}.\text{NO}_2$, absorbiert ganz ähnlich wie Nitro-methan, nur ist die (hier nicht wiedergegebene) Kurve etwas tiefer gelegen (Boden des Bandes etwa bei Schichtdicke 40 einer n'_{100} -Lösung). Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor bringt also nur einen geringen optischen Effekt hervor.

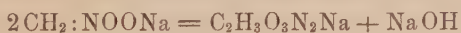
Baly und Desch beobachteten bereits die merkwürdige Tatsache, daß, während das Salz des Nitro-äthans in Lösung tagelang seine

¹⁾ Soc. **93**, 1747 [1908].

²⁾ Mitunter besteht die Ansicht, daß die einfache *aci*-Nitrogruppe und ähnliche Gruppen mit Doppelbindungen (wie z. B. im Äthoxy-crotonsäure-ester) in dem der gewöhnlichen photographischen Methode unzugänglichen Gebiete kleinster Wellen ein Band besitzen sollen, das unter gewissen Bedingungen (Einführung bathochromer Radikale, Salzbildung) nach längeren Wellen vorrücke, wobei es sich wohl um eine einfache Horizontalverschiebung ähnlich wie bei den Nitro-barbitursäuren handeln müßte. Das demnach für ein eventuelles Band des Nitro-äthan-natriums einzig in Betracht kommende Spektralgebiet (bis etwa zur Schwingungszahl 4600) konnte bei Verwendung kleiner Schichtdicken noch photographiert werden. Die Absorption nimmt in jenem Gebiet zwar die Gestalt eines »Sprunges« an, zeigt aber keine Andeutung für das Vorhandensein eines dem der konjugierten *aci*-Nitrogruppe ähnlichen Bandes.

Absorption beibehält, sich die Lösung von Nitro-methan-natrium rasch verändert und sodann ein neues Band erzeugt. Dieses bisher unerklärte Phänomen konnte nach vielen Versuchen auf rein optischem Wege klargestellt werden. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung hatte sich das Band bis n_{10000} gesenkt und dabei so vertieft, daß es auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen der konjugierten *aci*-Nitrogruppe hatte; von da ab blieb seine Lage konstant (Kurve b). Nun sind als Zersetzungsprodukte einer wäßrigen Nitro-methan-natrium-Lösung nur solche Stoffe angegeben, denen eine starke selektive Absorption nicht zukommt: Ameisensäure, Formaldehyd, untersalpetrige Säure, Hydroxylamin, Formhydroxamsäure u. ä. So schien zunächst noch die Knallsäure in Betracht zu kommen. Allein die daraufhin untersuchte Absorption von Knallnatrium erwies sich als allgemein und sehr schwach — 50 mm n_{10} -Lösung absorbierte noch jenseits der Schwingungszahl 4000 — und schloß damit diese Möglichkeit aus.

Als Umsetzungsprodukt konnte schließlich durch die Absorptionsmessung ein Stoff ermittelt werden, der aus Nitro-methan und konzentrierter Kalilauge schon erhalten worden, auf dessen Bildung aus rein wäßriger Nitro-methan-salz-Lösung aber noch nirgends hingewiesen ist: die Methazonsäure. Wie nämlich der optische Vergleich einer Lösung von methazonsaurem Natrium (Tafel V, Kurve 2) mit der des Umwandlungsproduktes ergab, zeigen die Absorptionskurven beider dieselben Bänder; der Boden liegt jedesmal bei $\frac{1}{\lambda} = 3400$. Daß die beiden Bänder nicht genau bei gleichen Schichtdicken auftreten, sondern daß das Band des Umwandlungsproduktes höher liegt, ist leicht zu erklären; entsprechend der Gleichung:



würde bei glatter Umsetzung aus einer n_{10000} -Nitromethan-Lösung eine n_{20000} -Methazonsäure-Lösung hervorgehen, so daß sich die Schichtdicken der fraglichen Lösungen bei gleicher Absorption wie 2:1 verhalten müßten; dieses Verhältnis wird deshalb nicht ganz erreicht, weil die Methazonsäure nicht quantitativ, sondern daneben noch ein farbiges Nebenprodukt gebildet wird.

Eigentümlich verhält sich auch das isolierte Nitro-methan-natrium. Sowohl das direkt aus Alkohol gefällte Alkoholat, als auch das über Schwefelsäure vom Alkohol befreite Salz, sowie das aus ätherischem Nitro-methan durch metallisches Natrium erhaltene Salz gibt, in Wasser oder 50-proz. Alkohol gelöst, niemals die allgemeine Absorption der direkt aus wäßrigem Nitro-methan durch Alkalisieren bereiteten Salzlösung (Voll-Kurve 1), sondern bereits ein kleines Band. Diese Bänder sind zwar nicht absolut identisch, liegen aber, was in der Figur durch eine schematische Kurve (a) angedeutet ist, alle nahe

beieinander (um Schichtdicke 1000 mm) und gehören sämtlich dem definitiven Umwandlungsprodukt an, da der Boden stets bei derselben Schwingungszahl ($1/\lambda = 3400$) liegt und sich beim Stehen der Lösung zu dem oben erwähnten tiefer gelegenen, konstanten Band *b* senkt. Reines, methazonsäure-freies, festes Nitro-methan-natrium konnte überhaupt nicht erhalten werden; denn selbst wenn man Nitro-methan in absolutem Alkohol mittels Natriumäthylat fällt und dann sofort durch Verdünnen mit Wasser auflöst, so erhält man doch stets bereits ein Band anstatt der zu erwartenden allgemeinen Absorption. Das einmal isolierte feste Salz hält sich im braunen Exsiccator tagelang gewichtskonstant und gibt auch dann nahezu dieselbe Kurve wie das frisch gefällte; es zersetzt sich also im festen Zustande nur sehr langsam in methazonsaures Salz.

Wenn endlich, wie die Kurven zeigen, schon die alkalisierte und sofort photographierte Lösung des Nitro-methans stärker absorbiert als die entsprechende des Nitro-äthans, so geht daraus hervor, daß die Umsetzung von Nitro-methan-natrium zu methazonsaurem Salz augenblicklich einsetzt, daß also völlig reines Nitro-methan-natrium überhaupt nicht besteht.

Methazonsäure (Nitro-acetaldoxim) (Tafel V).

Die nach Steinkopf¹⁾ dargestellte Methazonsäure weist in ätherischer Lösung (Kurve 1) das charakteristische flache Nitro-Band bei n_{100} auf, enthält also den echten Nitro-Typ; die mit überschüssigem Alkali versetzte wäßrige Lösung (Kurve 2) gibt dagegen das wohlausgeprägte tiefe Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei n_{10000} . Durch Wasser wird das Gleichgewicht



zwar beträchtlich im Sinne des konjugierten *aci*-Nitro-Typs verschoben, aber doch selbst bei einer so großen Verdünnung wie n_{10000} noch nicht vollständig. Aus diesem Grunde befolgen die wäßrigen Lösungen der Säure das Beersche Gesetz nicht (Kurven *a* und *b*); so liegt auch das Band der freien Säure erheblich höher, zeigt also weniger konjugierte *aci*-Nitro-Moleküle an, als das der Salzlösung, die natürlich ausschließlich die letzteren enthält.

Nitro-essigsäure²⁾ (Tafel VI)

weist, in Äther oder Alkohol gelöst, an der Grenze von n_{10} und n_{100} das charakteristische flache Band (Kurve 1) der echten Nitrogruppe auf

¹⁾ B. 42, 2030 [1909]. ²⁾ Steinkopf, B. 42, 3928 [1909].

und ist wohl (in Analogie zum Nitro-malonester) auch im festen Zustand ein echter Nitro-Körper. In überschüssigem Alkali erscheint natürlich sofort das typische Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei n_{10000} (Kurve 2). Daß das Salz in rein wäßriger Lösung allmählich in Carbonat und Nitro-methan-kalium und letzteres weiter in methazon-saures Salz übergeht, läßt sich sehr gut optisch verfolgen: Die wäßrige Lösung von nitro-essigsauerm Kalium zeigt anfangs, wie in Umsetzung begriffenes Nitro-methan-natrium, bei n_{100} ein Bändchen, das sich bei mehrtägigem Stehen senkt und vertieft (Kurve 3); es ist identisch mit dem Band der Methazonsäure (Tafel V, Kurve *a*) und durch die Lage des Bodens bei $1/\lambda = 3400$ deutlich unterschieden von dem Band der Nitro-essigsäure in starkem Alkali (Kurve 2), dessen Boden bei $1/\lambda = 3650$ liegt.

Dinitro-methan (Tafel VII).

Die Absorptionsverhältnisse sind zum Teil schon von E. Hedley¹⁾ untersucht worden, konnten aber in einigen Punkten nicht bestätigt werden. Ganz allgemein ist zunächst zu berichtigen, daß auf den Hedleyschen Kurventafeln die Schichtdicken durchweg um eine Zehnerpotenz zu hoch angegeben sind. Beispiel: Boden des Bandes von n_{10000} -Dinitro-methan-kalium nach Hedley bei 126 mm Lösung, tatsächlich bei 12.6 mm. Der freie Nitrokörper absorbiert in n_{10000} wäßriger Lösung, was aus Hedleys Angaben nicht hervorgeht genau wie die Salzlösung, also als völlig isomerisierte *aci*-Nitro-Verbindung, und erst bei höheren Konzentrationen deutlich schwächer. In der farblosen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure findet sich dagegen an der Grenze von n_{10} und n_{100} der für echte Nitrokörper charakteristische Sprung, entsprechend der Formel $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$. Zwischen diesen beiden Endzuständen konnten alle möglichen Gleichgewichte durch wechselnden Säurezusatz zur wäßrigen Lösung erhalten werden (Kurven *b—d*). Beachtenswert ist endlich, daß die n_{10000} wäßrige Lösung (zufolge der Dissoziationskonstanten) noch rund ein Viertel des *aci*-Nitro-Körpers im undissoziierten Zustand enthält, obgleich sie optisch mit der des vollständig dissoziierten Salzes identisch ist. Dies bestätigt, daß die Dissoziation keinen nachweisbaren Einfluß auf die Absorption hat.

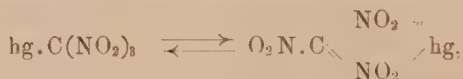
Nitroform (Tafel VIII).

Auch beim Nitroform kehren die Absorptionskurven der zwei Nitro-Typen in aller Schärfe wieder.

¹⁾ B. 41, 1195 [1908].

Der echte Nitro-Typ liegt vor in den Lösungen des Nitroforms in Schwefelsäure und in Chloroform (Kurve 1) und zeigt sich durch den charakteristischen Sprung bei η_{100} an; die Kurven sind praktisch identisch. Auch das farblose homogene Nitroform muß man danach in Analogie zum Nitro-malonester als echtes Trinitro-methan auffassen. In wäßriger Lösung zeigt das Nitroform wie seine Salze das tiefe Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei η_{10000} (Kurve 2), und zwar sind beide Absorptionen identisch. In verdünnter wäßriger Lösung ist also das freie Nitroform völlig zum konjugierten *aci*-Nitro-Typ isomerisiert. Merkwürdigerweise absorbiert *aci*-Nitroform trotz seiner drei Nitrogruppen stellenweise schwächer als *aci*-Dinitro-methan, wie ein Blick auf die Kurven der beiden Salzlösungen bei η_{10000} zeigt.

Der C-Ester, Trinitro-äthan, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$, absorbiert wie Nitroform in Schwefelsäure. Da jedoch das Trinitro-äthan den unveränderlichen echten Nitro-Typ darstellt, das Nitroform aber daneben Spuren vom konjugierten *aci*-Nitro-Typ enthält, ergibt sich ein geringer Unterschied im oberen Verlaufe der Kurven. Daß das farblose, relativ schlecht leitende Quecksilber-nitroform gemäß der Auffassung von H. Ley¹⁾ kein eigentliches Salz ist, sondern das Metall an C gebunden enthält, ersieht man daraus, daß es in der indifferenten farblosen Chlorofomlösung zwar (wohl wegen der Eigenabsorption von Quecksilber) etwas stärker, aber sonst ganz ähnlich wie Trinitroäthan absorbiert (Kurve 4). Dagegen zeigen die Lösungen in nicht wasserfreiem Äther und noch mehr die in Alkohol (Kurve 5) durch Auftreten eines Bandes bereits ein Gleichgewicht an zwischen den Formen:



während endlich die sehr verdünnte wäßrige Lösung des Salzes praktisch ebenso stark wie die des Kaliumsalzes (Kurve 2) absorbiert, also die vollständige Isomerisation zu dem konjugierten *aci*-Nitro-Salz zum Ausdruck bringt. In konzentrierteren wäßrigen Lösungen jedoch besteht noch merklich das obige Gleichgewicht, wie Ley und Kissel¹⁾ schon früher am Farbunterschied gleichmolekularer Lösungen von Kalium- und von Quecksilber-Salz nachgewiesen haben.

Das Silbersalz, das mit 1 oder $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisiert und frisch bereitet in Äther löslich ist, zeigt in dieser schwach gelblichen Lösung ein schwach entwickeltes, hochliegendes *aci*-Nitro-Band (Kurve 6). Man kann hieraus schließen, daß sowohl im festen

¹⁾ B. 32, 1357 [1899]; 38, 973 [1905].

Salz, als auch in der gleichgefärbten, nicht wasserfrei zu erhaltenden Ätherlösung ein Gleichgewicht zwischen der echten Nitro-Verbindung mit *C*-Bindung des Metalls und dem konjugierten *aci*-Nitro-Salz besteht. Die stark gelbe wäßrige Lösung absorbiert, wenigstens bei großer Verdünnung, vollständig wie das Kaliumsalz, enthält also nur das *aci*-Nitro-Salz.

Übrigens zersetzt sich die ätherische Lösung des Salzes bei der Belichtung des Eisenbogens ziemlich rasch, während die wäßrige weniger empfindlich ist.

Nitro-malonester (Tafeln IX und XVI),

liefert aus alkoholischer Lösung durch Ammoniakgas das Ammonium-Salz und dieses durch doppelte Umsetzung das Kaliumsalz. Beide Salze sind farblos und besitzen nur in größeren Krystallen einen schwach gelblichen Schimmer. Gleich wie die Salze gibt auch der freie Nitro-Ester in wäßriger Lösung bei $\frac{1}{10000}$ ein tiefes Band (Tafel IX, Kurve 2), ist also bei genügender Verdünnung vollständig zu dem konjugierten *aci*-Nitro-Typ isomerisiert. Dagegen absorbiert er schon in $\frac{1}{1000}$ -Lösung schwächer als die Salze, besteht also in konzentrierteren Lösungen als Gleichgewicht von echter und *aci*-Nitro-Verbindung, das man durch wachsenden Zusatz von Mineralsäure immer mehr im Sinne des echten Nitro-Körpers verschieben kann (Tafel IX, Kurven 3 und a).

Methylalkohol (Tafel XVI, Kurve 6) vermag nur einen sehr kleinen, aber noch deutlich merklichen Bruchteil des *aci*-Typs aus dem echten Nitro-Typ zu bilden. In allen anderen Lösungsmitteln ist der echte Nitro-Ester ausschließlich vorhanden, wie der charakteristische Sprung bei $\frac{1}{100}$ beweist; die entsprechenden Kurven in Schwefelsäure, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol (Tafel XVI) sind nur wenig von einander verschieden. Auch der homogene Nitro-malonester besteht nur aus der wahren Nitro-Verbindung. Denn mit Hilfe des für geringe Schichtdicken eingerichteten Gefäßes von Dr. K. Schaefer¹⁾ findet man ein flaches Band, das auf $\frac{1}{10000}$ -Lösung bezogen, ungefähr die in Kurve 1 (Tafel XVI) angedeutete Lage einnimmt. Der charakteristische Verlauf der Absorption kommt auch hier in aller Deutlichkeit zum Ausdruck.

Nitro-methyl-malonester, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$, läßt merkwürdigerweise den Sprung in seiner Absorptionskurve (Tafel IX, Kurven 4 und 5) vermissen, wiewohl seine Konstitution als Kohlenstoffester (Nitro-isobernsteinsäureester) durch die Verseifung zu Nitro-

¹⁾ Ztschr. f. wiss. Photogr. 7, 212 ff. [1910].

propionsäureester erwiesen ist. Es wurde jedoch schon oben bemerkt, daß unter Umständen die schwach selektive Absorption der echten Nitrogruppe bei komplizierter zusammengesetzten Nitro-Körpern infolge der dann nicht mehr zu vernachlässigenden Eigenabsorption des Moleküls verdeckt wird.

Besser fügt sich der Brom-nitro-malonester, $(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2\text{C Br}$. NO_2 , in das zu Anfang gegebene Schema der Absorptionsverhältnisse. Sicher ist er nach seiner Kurve (Tafel IX) weder ein einfacher noch ein konjugierter *aci*-Nitro-Körper, sondern ein echter Nitro-Körper, so daß die ihm wegen seines Verhaltens gegen Alkalien zuerteilte Formel $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C: NO. O Br}^1$) nicht aufrecht erhalten werden kann.

Phenyl-nitro-methan (Tafel X)

zeigt in beiden isomeren Formen die charakteristischen, so sehr verschiedenen Absorptionen.

Das Natriumsalz, in eiskühlem und kohlensäurefreiem Wasser gelöst, zeigt bei $\frac{1}{10000}$ das typische Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe (Kurve 1). Die durch genau 1 Mol. Salzsäure erhaltene Lösung des freien *aci*-Nitro-Körpers ist von gleich starker, nur etwas nach rechts verschobener Absorption, die aber infolge der Isomerisation zum echten Phenyl-nitro-methan langsam zurückgeht, um erst in dem Absorptionsgebiet der echten Nitro-Körper konstant zu werden. Sie zeigt alsdann den »Sprung« des echten Nitro-Typus, entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ (Kurve 3). Da die Umwandlung aber nicht quantitativ und unter geringer Trübung erfolgt, zeigt die neu entstandene Kurve nicht absolut genau die Absorption des reinen echten Phenyl-nitro-methans an.

Auch in frisch bereiteter ätherischer Lösung des festen *aci*-Phenyl-nitro-methans gab sich die labile konjugierte *aci*-Form durch das typische Band zu erkennen; nur war es hier bereits etwas nach oben verschoben (Kurve 4), weil sich durch die spontane Isomerisation schon eine erhebliche Menge des echten Nitro-Körpers gebildet hatte.

Phenyl-cyan-nitro-methan²⁾ (Tafel XI)

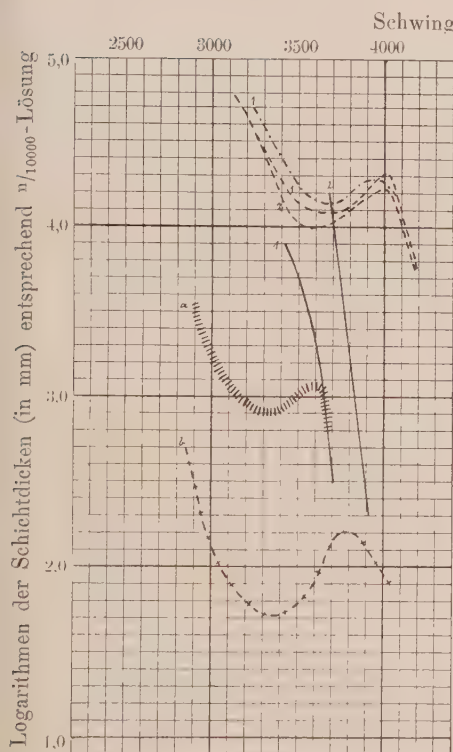
interessiert besonders deshalb, weil sein *aci*-Nitro-Ester³⁾ existiert. Der freie Nitro-Körper ist so zersetzlich, daß von seiner optischen Untersuchung abgesehen wurde.

¹⁾ Willstätter und Hottenroth, B. **37**, 1775 [1904]; Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. **1**, II, 224 (II. Aufl.); W. Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2240 [1910].

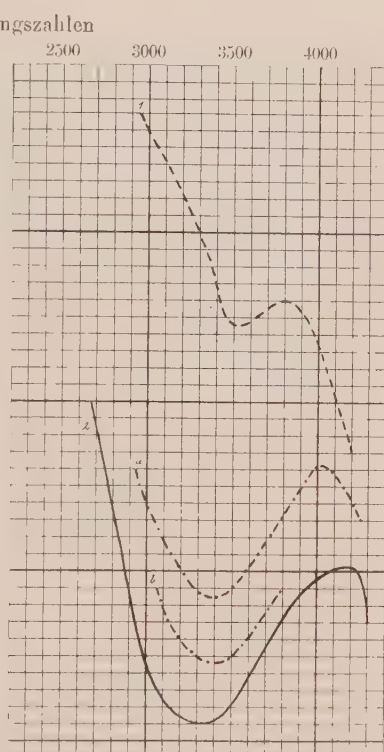
²⁾ W. Wislicenus, B. **35**, 1757 [1902].

³⁾ Hantzsch, B. **40**, 1540 [1907].

Tafel IV.



Tafel V.



1. Nitro-methan. 2. Nitro-äthan.

1 — in $C_2H_5.OH$. 2 — in $C_2H_5.OH$.

1 — in SO_4H_2 . 2 — in $H_2O +$

1 — in $H_2O +$ 1 Mol $NaOH$.

a —, | Lösung d. isoliert. Salzes.

b —, — dieselben nach längerem Stehen (Methazonsäure).

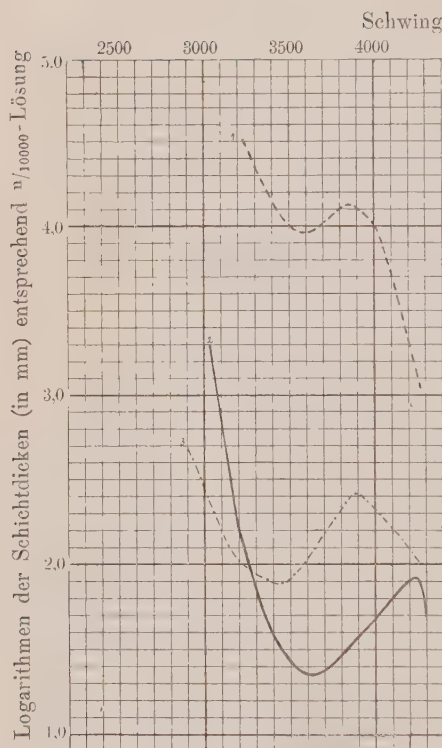
Methazonsäure (Nitro-acetaldoxim).

1 — — Säure in Äther.

2 — — Salz + 40 Mol $NaOH$.

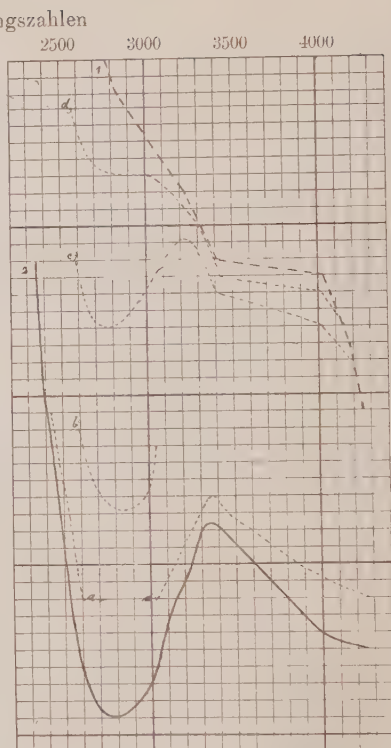
— · — · — Säure in Wasser { a) $n/1000$
b) $n/10000$

Tafel VI.

**Nitro-essigsäure.**

- 1 - - - Säure in Äther od. $C_2H_5.OH$.
 2 - K-Salz oder Säure + überschüss. Base in H_2O .
 3 - · - · Salz in rein wäßriger Lösung nach 11 Tagen (Methazonsäure).

Tafel VII.

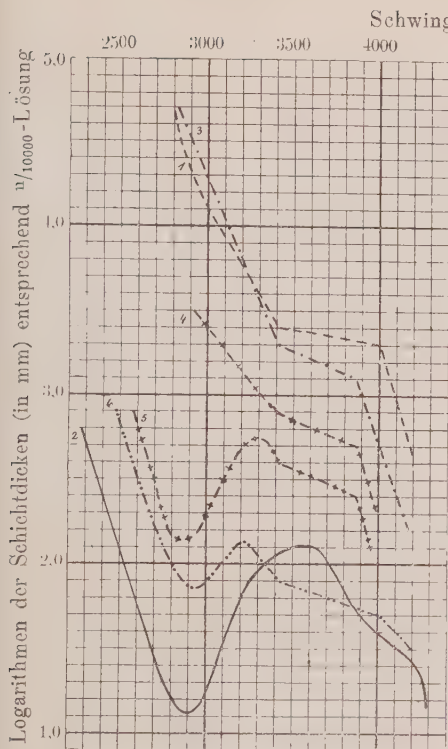
**Dinitro-methan.**

- 1 - - in SO_4H_2 .
 2 — Säure ($n/10000$) oder Salz in H_2O (oder $NaOH$).

Gleichgewichte, und zwar

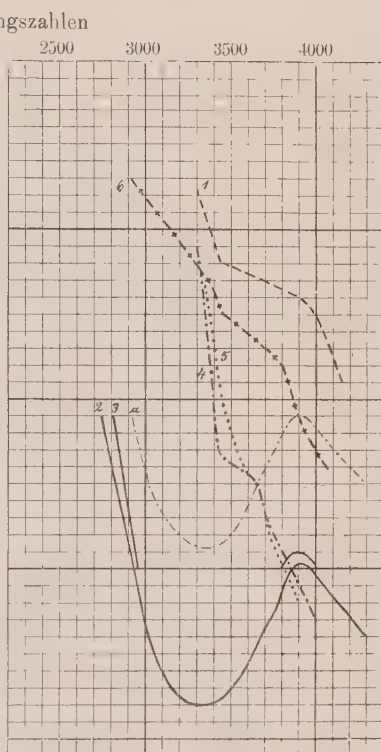
- freie Säure $\left\{ \begin{array}{l} a) \text{ in Wasser } (n/1000). \\ b) \text{ in Wasser } + 4 \text{ Mol } SO_4H_2 (n/1000). \\ c) \text{ in Wasser } + 17 \text{ Mol } SO_4H_2 (n/100). \\ d) \text{ in } 2n/1-SO_4H_2. \end{array} \right.$

Tafel VIII.

**Nitroform (Trinitro-methan).**

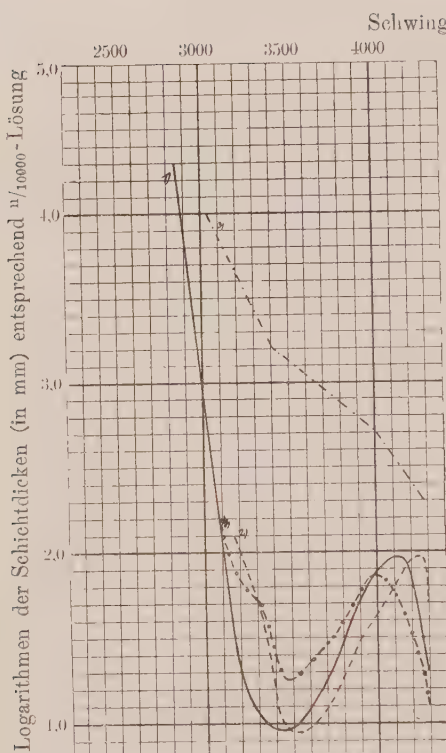
- 1 - - - - in SO_4H_2 .
 2 ——— K-, Hg-, Ag-Salz in H_2O ($n/10000$).
 3 - · - · - C-Methylderivat (Trinitro-äthan) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 4 - + - + Hg-Verbindung in CHCl_3 .
 5 - + - - Hg-Verbindung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 6 · · · · · Ag-Salz in Äther.

Tafel IX.

**Nitro-malonester.**

- 1 - - - - in SO_4H_2 .
 2 ——— Salz oder freier Ester ($n/10000$) in H_2O .
 3 - · - · - freier Ester in H_2O ($n/1000$).
 a - · - · - freier Ester in H_2O ($n/1000$) + 8 Mol SO_4H_2 .
 4 - · - · - Methylderivat (Nitroisobbernsteinsäureester) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 5 ——— dasselbe in CHCl_3 .
 6 - + - + Brom-Nitromalonester in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

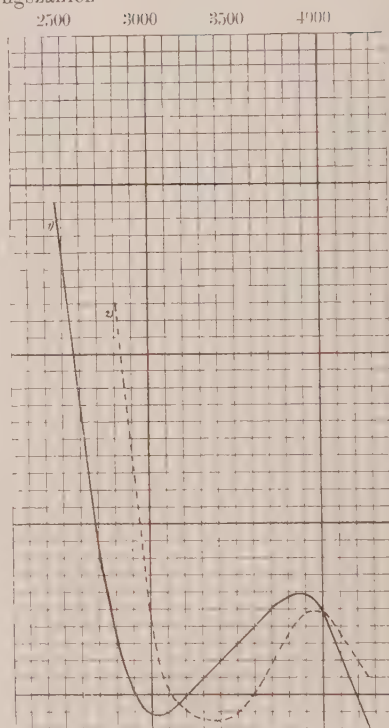
Tafel X.



Phenyl-nitro-methan.

- 1 ——— Na-Salz in H_2O .
 2 - - - - Na-Salz in $H_2O + HCl$.
 3 - · - · - dasselbe nach 2 Tagen.
 4 -○-○- freie *aci*-Form in Äther.

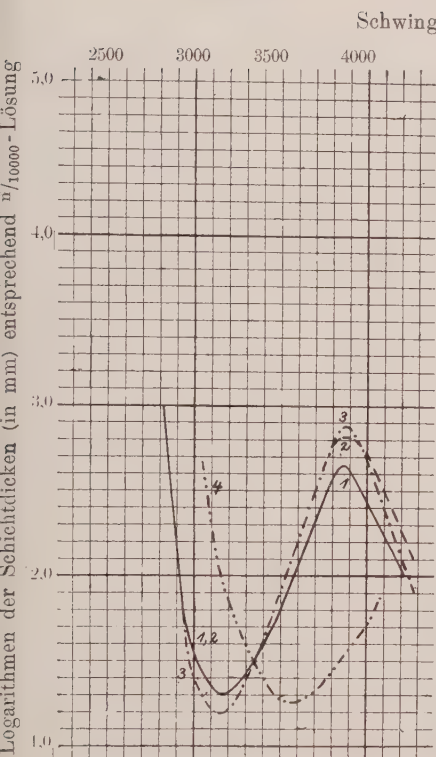
Tafel XI.



Phenyl-cyan-nitro-methan.

- 1 ——— Na-Salz in $H_2O + NaOH$.
 2 - - - - *aci*-Ester in $C_2H_5.OH$.

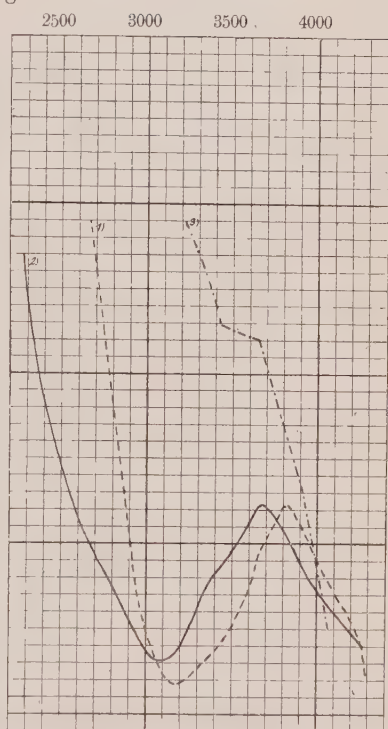
Tafel XII.



Fulminursäure
(Nitro-cyan-acetamid).

- 1 ——— Salz in H_2O .
- 2 - - - - Säure in SO_4H_2 oder Äther.
- 3 - · - · - Ester, Schmp. 155° , in H_2O .
- 4 - · - - Ester, Schmp. 133° , in H_2O .

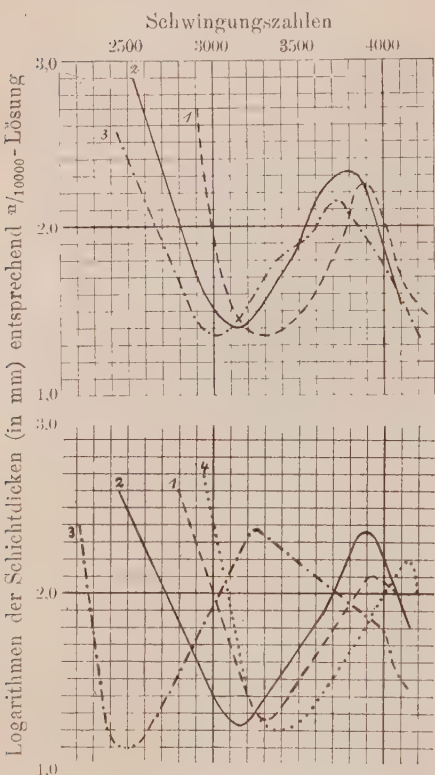
Tafel XIII.



Dimethyl-nitro-barbitur-
säure.

- 1 ——— Säure in SO_4H_2 .
- 2 - - - - Säure oder Salz in H_2O
(mit oder ohne $NaOH$).
- 3 - · - · - C-Methylderivat in $C_2H_5.OH$.

Tafel XIV und XV.



Tafel XIV (oben).

Nitro-barbitursäure.

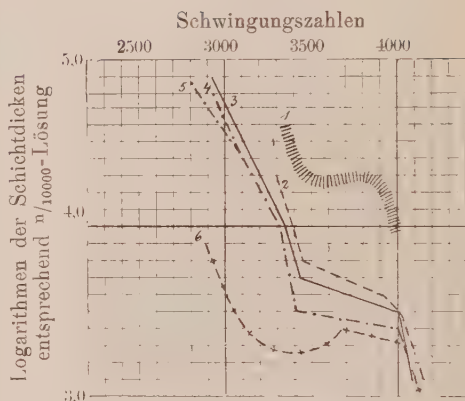
- 1 ——— in SO_4H_2 .
- 2 ——— in H_2O .
- 3 - - - - in $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$

Tafel XV (unten):

p-Nitro-phenol nach Baly.

- 1 ——— in Petroläther.
- 2 ——— in H_2O .
- 3 - - - - in alkohol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.
- 4 ——— Nitro-phenetol in Petroläther.

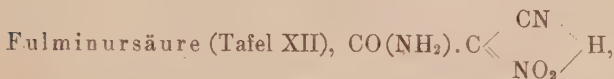
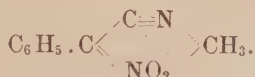
Tafel XVI.



Nitro-malonester.

- 1 ——— homogener Ester (angenehert).
- 2 - - - - in SO_4H_2 .
- 3 ——— in Äther.
- 4 - - - - in CHCl_3 .
- 5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- 6 - + - in CH_3OH .

Das Natriumsalz (Kurve 1) zeigt natürlich in Wasser das tiefe Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe bei n_{10000} ; aber auch der Ester (Kurve 2) weist dasselbe Band, nur etwas nach rechts verschoben, auf und charakterisiert sich dadurch als ein *aci*-Nitroester von der Formel



ist erst vor kurzem von M. Conrad und Schultze¹⁾ definitiv als Nitro-cyan-acetamid erwiesen und von den Autoren begreiflicherweise als echter Nitrokörper $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ formuliert worden.

Die optische Untersuchung zeigt aber, daß die Verbindung unter keiner Bedingung als echter Nitrokörper, sondern stets in der oben formulierten konjugierten *aci*-Form auftritt. Aus dem früher angeführten Grunde wird diese Form auch der festen Säure zukommen, das isomere wahre Nitro-cyan-acetamid also überhaupt nicht existieren.

Die aus dem Kaliumsalz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in dessen ätherische Suspension gewonnene Säure ist auch in organischen Solvenzien löslich. Die Kurven in Äther und Schwefelsäure sind identisch und nur wenig von derjenigen der wäßrigen Lösung verschieden (Kurven 1 und 2); allen drei ist das hier besonders ausgeprägte Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei n_{10000} gemeinsam. Das Natriumsalz zeigt die gleiche Absorption wie die Säure in Wasser. Dadurch, daß die praktisch völlig dissoziierte *aci*-Form der Salzlösung optisch kaum verschieden von der undissoziierten *aci*-Form der ätherischen Säurelösung absorbiert, wird wieder bestätigt, daß durch bloße Ionisation die Absorption nicht verändert wird.

Besonderes Interesse dürfen die zwei Ester²⁾ der Fulminursäure beanspruchen, die sich durch ihre stark selektive Absorption in n_{10000} -Lösung beide als konjugierte *aci*-Nitroester erwiesen haben. Während aber der Ester vom Schmp. 155° etwa die gleiche Kurve zeigt wie Salz und Säure (Kurve 3), absorbiert der isomere Ester vom Schmp. 133°, den schon Nef³⁾ durch Verseifung als *aci*-Ester erkannte, bei erheblich geringeren Wellenlängen (Kurve 4). Die am Beispiel der Nitro-barbitursäuren erörterte, durch bloße Horizontalverschiebung der Bänder hervorgerufene Chromoisomerie bei konjugierten *aci*-Nitro-

¹⁾ B. 42, 735 [1909].

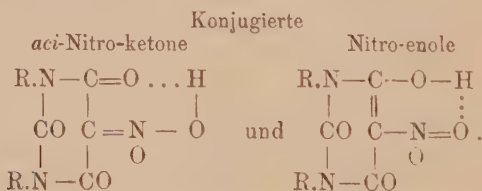
²⁾ Seidel, B. 25, 431, 2756 [1892]. ³⁾ A. 280, 331 [1894].

Körpern tritt also hier erstmalig bei zwei wohldefinierten Estern auf; daher läßt gerade die Untersuchung dieser Körper, die fortgesetzt wird, eine weitere Klärung der Frage erhoffen.

Nitro-barbitursäuren (Tafel XIII und XIV).

Auch diese Körperklasse verhält sich optisch sehr eigenartig. Bekanntlich sind die Säuren in festem Zustande farblos und bilden z. T. farblose, z. T. aber auch gelbe, feste Salze. Die Lösungen der Salze und Säuren in Wasser sind intensiv gelb, solche in stark sauren Medien, wie Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure, farblos. Die Verhältnisse wurden vorwiegend an der Dimethyl-nitro-barbitursäure untersucht, da ihr Molekül im Gegensatz zu der Nitro-barbitursäure nur ein bewegliches Wasserstoffatom, das der Gruppe CNO_2H , enthält. Optisch unterscheiden sich die Kurven der gelben, wäßrigen und der farblosen, schwefelsauren Lösung der Säure (2 und 1) nur durch eine geringe Verschiebung in der links-rechts-Richtung; im übrigen weisen beide das der konjugierten *aci*-Nitrogruppe eigene tiefe Band bei n_{10000} auf. Die Dimethyl-nitro-barbitursäure existiert also, wie die Fulminursäure, in Lösung, und damit auch im festen Zustand, nur in der konjugierten *aci*-Form; damit wird die Vermutung Hollemans¹⁾ bezüglich der *aci*-Nitrostruktur dieser Säure in allerdings etwas veränderter Weise bestätigt. Die Salze absorbieren, ohne oder mit überschüssiger Base, identisch mit der Säure in Wasser (Kurve 2).

Die Existenz von farblosen und gelben Lösungen und festen Salzen, sowie die Verschiebung des Bandes in der links-rechts-Richtung wurden schon im allgemeinen Teil auf Valenzisomerie zurückgeführt im Sinne der zwei Formeln:



Gegenüber der stark selektiven Absorption von Säure und Salz ist um so bemerkenswerter, daß ein von A. Salway²⁾ aus dem Silbersalz durch Jodmethyl erhaltenes farbloses Methyl-Derivat, das wegen der Bildung von etwas Formaldehyd analog dem Fulminursäureester für einen *aci*-Nitroester angesehen wurde, nach Kurve 3 nur sehr schwach

¹⁾ R. 16, 162 ff. [1897].

²⁾ A. Hantzsch, B. 40, 1526 [1907].

allgemein absorbiert. Danach ist dieses Methylierungsprodukt kein *aci*-Nitroester, wie z. B. die Fulminursäureester, sondern ein echter Nitro-Körper mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$.

Die Nitro-barbitursäure ist ihrem Dimethyl-Derivat in allen Punkten ähnlich. Sie existiert ebenfalls nur in der konjugierten *aci*-Nitro-Form, denn sie liefert in allen Lösungsmitteln das tiefe Band (Kurven 1, 2). Während aber die wäßrigen Lösungen der Dimethylnitro-barbitursäure und ihrer Salze die gleiche Absorption zeigen, tritt in der wäßrigen Lösung der Nitro-barbitursäure auf Zusatz von Alkali eine Farbvertiefung ein (Kurve 3). Diese Tatsache hängt ohne Zweifel mit der Fähigkeit dieser Säure zusammen, Enolsalze durch Umlagerung von $\text{NH} \cdot \text{CO}$ in $\text{N} : \text{COMe}$ zu bilden.

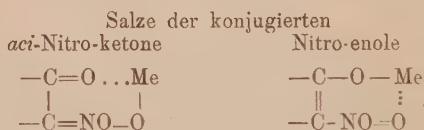
Zusammenfassung.

Außer den sehr schwach selektiv absorbierenden aliphatischen echten Nitro-Körpern und den sehr schwach allgemein absorbierenden einfachen *aci*-Nitro-Körpern, die nur in den Salzen der Mononitro-paraffine, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NOOMe}$, auftreten, existieren sehr stark selektiv absorbierende »konjugierte« *aci*-Nitro-Körper, und zwar ohne Ausnahme dann, wenn die *aci*-Nitrogruppe : NOOH vermittelt eines Kohlenstoffatoms mit ungesättigten negativen Gruppen, wie NO_2 , NOH , CO , COOH , COOC_2H_5 , $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, CN oder auch mit dem Benzolring verbunden ist. Konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen bestehen nicht nur in Form von Salzen, sondern häufig auch in freiem Zustande oder als Ester. Der starke optische Effekt der genannten Radikale ist grundsätzlich verschieden von ihrer sehr geringen optischen Wirkung in echten Nitro-Körpern und muß auf ihre chemische Beteiligung an der Bindung des Wasserstoffs bezw. Metalls oder Alkyls zurückgeführt werden, was am einfachsten durch Annahme von Nebenvalenz-Bindung zwischen dem Metall (Wasserstoff oder Alkyl) und dem ungesättigten Sauerstoff- oder Stickstoffatom der ungesättigten Radikale geschieht. Alle konjugierten *aci*-Nitro-Körper enthalten danach als Chromophor einen Sechsring von analoger Konstitution, z. B. die α -*aci*-Nitroketone den Komplex: $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} = \text{O} \\ \text{NO} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > (\text{Me}, \text{H})$. Auch Phenyl-*aci*-nitromethan und seine Salze sind »konjugiert«, so daß also auch der Benzolring gleich den negativen aliphatischen Gruppen durch eine Nebenvalenz wirkt. Die typische Selektivabsorption der konjugierten *aci*-Nitrogruppe ist so stark, daß sie durch den an ihr haftenden übrigen Molekülrest nicht wesentlich verändert wird, auch nicht durch Vermehrung der sogen chromophoren Gruppen, wie NO_2 , COOC_2H_5 usw.

Gewisse konjugierte *aci*-Nitro-Körper, nämlich Fulminursäure und die Nitro-barbitursäuren, sind als solche »absolut stabil«: sie lassen sich überhaupt nicht (auch nicht durch konzentrierte Schwefelsäure) in echte Nitro-Körper überführen, ein Zeichen, daß die konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen gegenüber den echten Nitro-Körpern sogar den begünstigteren Zustand darstellen. Ein-

fache *aci*-Nitro-Körper mit ungesättigten Gruppen ohne Konjugation, also z. B. einfache *aci*-Nitro-Ketone $\text{CO}-\text{C}:\text{NOOH}$, sind nicht nachzuweisen. Bei der Isomerisation echter Nitro-Körper tritt also die Nebenvalenz-Wirkung, wenn sie überhaupt möglich ist, stets sofort auf.

Bei gewissen konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen besteht Chromoisomerie. Hierher gehören die farblosen und gelben Salze der Nitro-barbitursäuren, deren Verschiedenheit nach obigem nicht mehr wie früher durch Auffassung der farblosen Formen als einfache *aci*-Nitro-Salze und der gelben Formen als konjugierte *aci*-Nitro-Salze erklärt werden kann. Da sich die gelben von den farblosen Formen nur durch Verschiebung des beiden gemeinsamen konjugierten *aci*-Nitro-Bandes nach längeren Wellen unterscheiden, so ist die Chromoisomerie auch hier (wie bei den Salzen aus Isonitroso-ketonen) am einfachsten als Valenzisomerie zu deuten, z. B. für die Salze aus Nitro-ketonen wie folgt:



Die Ionen der konjugierten *aci*-Nitro-Körper sind, falls die Ionisation nicht sekundär Veränderungen im Molekül hervorruft, mit der undissoziierten Säure optisch identisch. Dissoziations-Gleichgewichte sind also optisch nicht wahrnehmbar, wohl aber zwei verschiedene Isomerie-Gleichgewichte:

1. Gleichgewichte zwischen echtem Nitro-Körper (Pseudosäure) und konjugiertem *aci*-Nitro-Körper — unter Übersprungung der Zwischenform des einfachen *aci*-Nitro-Typs —, z. B.



Sie charakterisieren sich durch Veränderung der Intensität der Absorption, also wenn man von der Absorption der reinen konjugierten *aci*-Form ausgeht, graphisch durch eine Vertikalverschiebung ihres Bandes nach oben, das danach erst bei größeren Schichtdicken auftritt. Beispiele hierfür sind Dinitro-methan, Trinitro-methan, Mercuri-Trinitro-methan, Nitro-malonester, Methazonsäure. Die Lage dieser Gleichgewichtskurven ist von der Natur der Medien abhängig. Indifferente Medien und stark saure, einschließlich der konzentrierten Schwefelsäure, enthalten praktisch nur echte Nitro-Körper; die alkalischen Lösungen natürlich nur konjugierte *aci*-Nitro-Körper. In Wasser und Methylalkohol sind beide Formen in deutlich wahrnehmbarer Menge vorhanden. Zunahme der Temperatur und der Verdünnung verschieben das Gleichgewicht zugunsten der konjugierten *aci*-Form, die bei genügender Verdünnung ausschließlich vorliegt. Ein solches Isomerie-Gleichgewicht zwischen Pseudosäure und echter Säure zeigt sich durch die Ungültigkeit von Beer's Gesetz an. Die Isomerisation in wässriger Lösung erfolgt im allgemeinen weitgehend als die Dissoziation, so daß neben dissoziierter auch undissoziierte echte Säure vorhanden ist.

2. Gleichgewichte zwischen chromoisomeren, d. i. valenzisomeren, *aci*-Nitro-Körpern; angezeigt durch Veränderung der Qualität der Absorption, und zwar, wenn man von der schwächer absorbierenden (farblosen) Form ausgeht, graphisch durch eine Verschiebung des *aci*-Nitro-Bandes nach dem Rot bei konstanter Höhe desselben. So bildet die farblose *aci*-Nitro-barbitursäure in ihren gelben wäßrigen Lösungen ein Valenzisomerie-Gleichgewicht:



Die meisten Nitro-Körper bilden nur eins von diesen beiden Gleichgewichten. Gewisse konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen isomerisieren sich also zu echten Nitro-Körpern, aber nicht zu Chromoisomeren; andere zu Chromoisomeren, aber nicht zu echten Nitro-Körpern. Zu den nur in chromoisomeren Formen existierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körpern gehören auch die *p*-Nitro-phenole und ihre Derivate, die wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit den Nitro-barbitursäuren die Bedeutungslosigkeit des Benzolrings für das Zustandekommen der selektiven Absorption, wenigstens für die *para*-Reihe, deutlich beweisen.

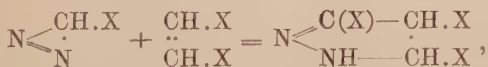
Zwischen den negativ substituierten Nitro-Verbindungen einerseits und den negativ substituierten Ketonen (z. B. Acetessigester) andererseits besteht eine weitgehende optische und chemische Analogie, auch hinsichtlich ihrer Isomerisation, wonach den konjugierten *aci*-Nitro-Körpern die »konjugierten« Enolsalze entsprechen.

14. Eduard Buchner: Widerlegung der Ansichten C. Bülow's über die Pyrazolin-carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Ester mit Äthylenbindung habe ich vor längerer Zeit¹⁾ für das Beispiel des Fumarsäureesters wie folgt formuliert²⁾:



wonach bei der Kondensation im vorliegenden Fall Pyrazolin-tricarbonsäureester entsteht. Im letzten Heft dieser Berichte³⁾ hat nun Carl Bülow nur auf Grund theoretischer Erwägungen eine

¹⁾ A. 273, 226 [1893].

²⁾ Die Carbmethoxygruppe sei durch X bezeichnet.

³⁾ B. 44, 3710 [1911].

andere Auffassung des Vorganges befürwortet, die durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



d. h. es entsteht nach Bülow »überhaupt kein Pyrazolin-Abkömmling, sondern das gemischte Azin des (Glyoxylsäure-oxalessigsäure)-esters«.

Auf die Konstitution der Diazoverbindung selbst soll hier nicht näher eingegangen werden.

Für die Pyrazolin-Formel des Reaktionsproduktes spricht vor allem:

1. die Analogie zur Einwirkung von Diazoessigester auf Ester mit Acetylenbindung, wobei Pyrazolderivate entstehen. Dessen tut Hr. Bülow keine Erwähnung.

2. der glatte Übergang der Kondensationsprodukte in Pyrazol-abkömmlinge durch Oxydationsmittel, wie Brom, Ferricyankalium¹⁾ in manchen Fällen sogar durch den Luftsauerstoff²⁾ oder beim Überhitzen unter Wasserstoffabspaltung³⁾. Hr. Bülow denkt hier an einen nachträglichen Ringschluß, den das »gemischte Azin« erleiden soll, was für die Bromeinwirkung möglich erscheint. kaum aber in den übrigen Fällen.

3. In der Beständigkeit besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Pyrazolin- und den entsprechenden Pyrazol-Abkömmlingen, obwohl sich beide in der Zusammensetzung nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen auf das Molekül unterscheiden. Bei der ausgesprochen aromatischen, benzolähnlichen Natur des Pyrazols ist ein derartiger Abstand von seinem Dihydroprodukt nicht auffällig, sondern im Gegenteil zu erwarten, analog der durch A. von Baeyer entdeckten sprungweisen Änderung der Eigenschaften beim Übergang von den Phthalsäuren zu deren Dihydroprodukten.

4. Das Kondensationsprodukt aus Zimtester und Diazoessigester, der 4-Phenylpyrazolin-3.5-dicarbonsäureester, läßt sich unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen leicht zum entsprechenden Pyrazolidin-Derivat reduzieren, das unzersetzt bei 280° siedet und bei der Verseifung die 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure, Schmp. 227°, liefert. Letztere wird, im Gegensatz zur 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure, von Permanganat in sodaalkalischer Lösung nicht sofort angegriffen und läßt sich auch durch Natrium in siedender Amylalkohollösung nicht weiter hydrieren, was bei einem nicht ringförmig aufgebauten Derivat

¹⁾ Buchner und Dessauer, B. **26**, 260 [1893].

²⁾ Buchner und Perkel, B. **36**, 3777 [1903].

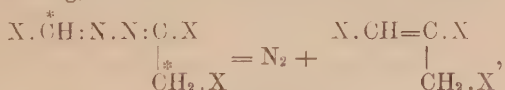
³⁾ Dieselben, a. a. O. 3778.

des Hydrazins zu erwarten wäre¹⁾. Hr. Bülow äußert sich darüber nicht.

Die Punkte, welche Carl Bülow zur Aufstellung der neuen Ansicht veranlassen, sind dagegen folgende:

1. Die Pyrazolincarbonsäureester spalten beim Erhitzen den gesamten Stickstoff ab. Diese Reaktion, die sich z. B. beim Pyrazolintricarbonsäure-methylester bei 170—260° vollzieht und daher kaum mit C. Bülow²⁾ als »pyrogenetische« bezeichnet werden kann, steht nach Hrn. Bülow »ganz ohne Beispiel« da. Ich sehe die Analogie im Verhalten des Benzalazins, welches nach Curtius und Jay³⁾ beim Destillieren ebenfalls allen Stickstoff verliert, unter Bildung von Stilben. In letzterem Falle handelt es sich allerdings nur um Zerreißung einer offenen Kette, in ersterem um Zerfall eines Ringes. Aber der hydrierte Pyrazolring besitzt keine benzolähnliche Festigkeit; er ähnelt in der Beständigkeit eher den Fettkörpern.

Die Stickstoffabspaltung führt bei Pyrazolin-tricarbonsäureester und bei 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester merkwürdigerweise glatt zu den entsprechenden Cyclopropanderivaten. Da der Kohlenstoffdreiring während der Reaktion entsteht und im allgemeinen bekanntlich keine große Neigung zur Bildung eines solchen zu bemerken ist, kann nicht überraschen, daß in manchen Fällen, anscheinend bei sehr unsymmetrischem Bau des ganzen Moleküls, daneben ein ungesättigtes Isomeres mit doppelter Kohlenstoffbindung auftritt. Unverständlich bleibt dagegen, wie bei Zugrundelegung der Formeln Bülows ein Cyclopropanring überhaupt auftreten soll. Das »gemischte Azin des (Glyoxylsäure-oxalessigsäure)-esters« könnte, entgegen der experimentellen Erfahrung, doch nur Aconitsäureester liefern:



da die mit Sternchen bezeichneten beiden Kohlenstoffatome hier im Gegensatz zu der Pyrazolinformel nicht von vornherein mit einander verbunden sind.

Nebenbei sei auch noch darauf hingewiesen, daß nach der Formulierung Bülows Fumarester sich unsymmetrisch an die Diazoverbindung anlagern würde, als wenn demselben die Konstitution



fahrungen.

¹⁾ Buchner und Perkel, B. **36**, 3775, 3780 [1903].

²⁾ B. **44**, 3714 [1911].

³⁾ J. pr. [2] **39**, 45 [1889]; **44**, 163 [1891].

2. Die Kondensationsprodukte von Diazoessigester und Säureestern mit Äthylenbindung erleiden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren meist Aufspaltung des Ringes¹⁾; es entsteht dann Hydrazin, welches sich bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure manchmal als Sulfat in Krystallen ausscheidet. Dieses Verhalten wird nun von Hrn. Bülow, indem er das von mir gebrauchte Wörtchen »meist« nicht berücksichtigt, als Beweis für die völlige Azinnatur der Kondensationsprodukte und für die vollkommene Haltlosigkeit der Annahme eines Pyrazolinringes in diesen Körpern, der nicht so leicht zerfallen könnte, betrachtet.

Die Unbeständigkeit der Pyrazolinderivate habe ich allerdings mehrmals hervorgehoben²⁾, aber nur um auf den großen Abstand von den Pyrazolderivaten hinzudeuten. Hr. Bülow vergißt, sich in den Geist der Zeit meiner Publikation hineinzudenken, welche ganz unter dem Einfluß der Entdeckung des staunenswerten Unterschiedes zwischen Benzol- und Dihydrobenzol-Derivaten stand.

Ganz so wie Hydrazoue oder Azine der Fettreihe verhalten sich übrigens die Pyrazolincarbonsäuren beim Kochen mit Mineralsäuren doch nicht; es wird zwar auch hier Hydrazin abgespalten³⁾, aber nicht »glatt«, wie Hr. Bülow schreibt⁴⁾. Diesen Ausdruck hat er selbst dazu gegeben. Im Gegenteil verlief der Versuch beim Pyrazolintricarbonsäureester quantitativ so unbefriedigend, daß die früher hypothetisch aufgestellte Zersetzungsgleichung⁵⁾:



Pyrazolintricarbonsäure Hydrazin Bernsteinsäure

als den Tatsachen nicht entsprechend ausdrücklich zurückgenommen werden mußte⁶⁾. Und noch weniger Ähnlichkeit mit Hydrazonen oder Azinen im Verhalten gegen kochende Salzsäure zeigt die 4-Phenyl-pyrazolin-3.5-dicarbonsäure; hier konnte überhaupt kein Hydrazin nachgewiesen werden, sondern es entstand unter Abspaltung der Carboxyle mit 74 % Ausbeute, also fast glatt, krystallisiertes 4-Phenyl-pyrazolin-Chlorhydrat⁷⁾, aus dem die Base als teilweise ohne Zersetzung flüchtiges Öl abgeschieden wurde.

Davon erwähnt Hr. Bülow kein Wort; es ist unbegreiflich, wie er diese experimentelle Widerlegung seiner Theorien übersehen konnte, obwohl auf die hauptsächlichsten Ergebnisse in der

¹⁾ A. **273**, 230 [1893]. ²⁾ Ebenda **273**, 220, 229, 230.

³⁾ Ebenda **273**, 231, 234, 241. ⁴⁾ B. **44**, 3713 [1911].

⁵⁾ B. **21**, 2638 [1888]. ⁶⁾ A. **273**, 241 [1893].

⁷⁾ Buchner und Dessauer, B. **26**, 261 [1893]; Buchner und Perkel, B. **36**, 3777 [1903].

von ihm stets zitierten Annalen-Arbeit sogar ziemlich ausführlich hingewiesen ist¹⁾. Auch Zeitmangel kann nicht zur Entschuldigung für die fehlende Sorgfalt dienen, denn Hr. Bülow hat die Abhandlung, wie er selbst angibt, bereits sechs Jahre lagern lassen²⁾.

Hr. Bülow schließt seine Ausführungen wie folgt³⁾: »Von nun an werden denn wohl die Buchnerschen Formeln seiner Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung im Sinne der vorstehenden Abhandlung umzuwandeln sein«, d. h. also durch die Bülowschen gemischten Azinesterformeln ersetzt werden müssen. Mit dieser Aufforderung dürfte Hr. Bülow wenig Glück haben.

15. A. Werner:

Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. V.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

In den vier ersten Mitteilungen⁴⁾ sind optisch-aktive Kobalt-Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \text{Coen}_2$ und $\begin{bmatrix} A \\ A \end{bmatrix} \text{Coen}_2$, beschrieben worden. Die Verbindungen mit komplexen Radikalen der ersten Art enthalten ein asymmetrisches Kobalt-Atom, diejenigen mit komplexen Radikalen der zweiten Art zeigen Molekül-Asymmetrie I. Die Oktaeder-Formel läßt aber auch für den Fall, daß drei gleiche koordinativ zweiwertige Gruppen mit dem Zentralatom verbunden sind, zwei Konfigurationen erwarten, die im Verhältnis von nicht deckbarem Bild und Spiegelbild zu einander stehen. Dies zeigen folgende Formeln, in denen als koordinativ zweiwertige Gruppen Äthylendiamin-Moleküle eingesetzt sind:



Bei Verbindungen dieser Art liegt der denkbar einfachste Fall von Molekül-Asymmetrie vor, der im besonderen dadurch

¹⁾ A. 273, 231 [1893].

²⁾ B. 44, 3710 Anm. 1 [1911].

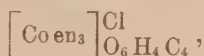
³⁾ B. 44, 3716 [1911].

⁴⁾ B. 44, 1887, 2445, 3272, 3279 [1911].

charakterisiert ist, daß sämtliche Koordinationsstellen des Zentralatoms durch strukturidentische Gruppen besetzt sind, so daß die Asymmetrie nur durch die spezielle räumliche Anordnung dieser Gruppen bedingt wird. Ich bezeichne diese Asymmetrie als Molekül-Asymmetrie II.

Verbindungen mit komplexen Radikalen von diesem Typus, also z. B. die Triäthylendiamin-kobaltisalze: $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$, sollten somit ebenfalls in Spiegelbild-Isomeren auftreten. Es ist dies jedenfalls in Bezug auf Isomerie-Möglichkeiten die weitgehendste Konsequenz, die sich aus der Oktaeder-Formel ableiten läßt. Allerdings konnte man a priori nicht voraussehen, ob diese Spiegelbild-Isomeren ebenfalls optische Aktivität zeigen würden, denn bekanntlich ist man heute noch allgemein der Ansicht, daß die Natur und das Gewicht der mit dem Zentralatom verbundenen Gruppen für das Auftreten und die Größe der Aktivität bestimmend seien. Aber auch dann, wenn solche Spiegelbild-Isomere keine optische Aktivität gezeigt hätten, so mußte der experimentelle Nachweis ihrer Existenz doch von großer Wichtigkeit sein, denn die experimentelle Bestätigung dieser letzten Konsequenz bedeutete für die Koordinationstheorie den Abschluß der schwierigen Beweisführung für das Oktaeder-Schema, die mich so lange Jahre beschäftigt hat. Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, anfänglich aber immer ohne Erfolg. Erst kürzlich ist es endlich geglückt, auch die Zerlegung von Verbindungen mit Molekülasyrnetrie II in ihre Spiegelbild-Isomeren zu verwirklichen und zwar die Zerlegung der Triäthylendiamin-kobaltisalze. Hierbei hat sich herausgestellt, daß auch diese Spiegelbild-Isomeren optische Aktivität zeigen. Die Aktivität ist sogar viel stärker als diejenige der meisten, bis jetzt untersuchten, einkernigen, optisch-aktiven Kobalt-Verbindungen, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Die zuerst unternommenen Spaltversuche mit den Camphersulfonaten, α -Brom-camphersulfonaten usw. scheiterten daran, daß diese Salze nicht krystallisieren. Man erhält beim Eindampfen der Lösungen dicke Sirupe, die nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Dagegen kann man das Triäthylendiamin-kobaltitartrat in krystallisiertem Zustand erhalten. Dieses Tartrat ist ein partielles Racemat, welches durch fraktionierte Krystallisation in geringem Betrage in die verschieden drehenden Komponenten zerlegt werden kann. Bei der Feststellung, ob die Spaltungsversuche Erfolg hatten, spielte die besonders starke Rotationsdispersion, welche die aktiven Komponenten auszeichnet, eine wichtige Rolle, indem sie uns stets den Weg wies, auf dem die Spaltung

durchzuführen war. Sobald nämlich Spaltung eingetreten war, so zeigten die Felder des Halbschatten-Apparates verschiedene Farbentöne (hellgelb und rotorange), und aus der Verschiedenheit der Farbentöne ließ sich beurteilen, in welchen Fraktionen die am stärksten aktiven Komponenten hauptsächlich enthalten waren. Dadurch konnte festgestellt werden, daß die beim Umkrystallisieren des partiellen Racemats ausgeschiedenen Krystalle einen Überschuß der Linksform und die letzten Mutterlaugen von der Fraktionierung einen Überschuß der Rechtsform enthielten. Es gelang dann auch, diese aktiven Komponenten zu isolieren, und zwar auf Grund der Beobachtung, daß ihre Bromide in konzentrierter Bromwasserstoffsäure ziemlich leicht löslich sind, während das racemische Bromid darin fast unlöslich ist. Durch Behandeln der ausgeschiedenen Krystalle und der Mutterlauge mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entstanden Lösungen der aktiven Bromide in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, aus denen die festen Salze durch Vermischen mit Alkohol und Äther ausgefällt werden konnten. Die Ausbeuten an aktivem Material waren aber nach dieser Methode so klein, daß es jedenfalls lange gedauert hätte, bis wir zu genügenden Mengen für eine eingehende Untersuchung gelangt wären. Da fanden wir eine neue Spaltungsmethode auf, welche gestattet, innerhalb kurzer Zeit beliebige Mengen der aktiven Salze darzustellen. Diese Methode beruht auf der Beobachtung, daß sich das Chlorid-tartrat:



insofern ganz verschieden als das Tartrat $[\text{Co en}_3]_2 (\text{O}_6 \text{H}_4 \text{C}_4)_3$ verhält, als es kein partielles Racemat bildet, sondern sich schon durch einmalige Krystallisation in das schwer lösliche *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat und das sehr leicht lösliche *l*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat zerlegen läßt. Aus dem krystallisierten *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat und der Lösung des *l*-Triäthylendiamin-kobaltitartrats andere Salze darzustellen, begegnete, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, keinen Schwierigkeiten. Die Bromid-tartrate verhalten sich in gleicher Weise wie die Chloridtartrate. Noch sei hinzugefügt, daß das racemische Triäthylendiamin-kobaltichlorid sehr leicht zugänglich ist, und daß sich die Darstellung der optisch-aktiven Triäthylendiamin-kobaltisalze deshalb zu einer außerordentlich einfachen Operation gestaltet.

Über die Eigenschaften dieser aktiven Salze kann Folgendes mitgeteilt werden. Das optische Drehungsvermögen ist recht be-

trächtlich, wie aus folgender Zusammenstellung der beobachteten Werte ersichtlich ist.

	spezifisches Drehvermögen	molekulares Drehvermögen
Chloride . . .	$[\alpha]_D = +152^0$ $[\alpha]_D = -154^0$	$[M]_D = +552.5^0$ $[M]_D = -560^0$
Bromide . . .	$[\alpha]_D = +117^0$ $[\alpha]_D = -115^0$	$[M]_D = +602.5^0$ $[M]_D = -592^0$
Nitrate . . .	$[\alpha]_D = +132^0$ $[\alpha]_D = -130^0$	$[M]_D = +561^0$ $[M]_D = -552^0$

Die aktiven Salze sind außerordentlich beständig. So kann man z. B. ihre Lösungen mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Bromwasserstoffsäure eindampfen, ohne daß das Drehungsvermögen der Salze eine Einbuße erleidet. Die aktiven Salze zeigen eine sehr starke Rotationsdispersion, wie sich durch Vergleich der im Folgenden mitgeteilten Drehungswerte für die Fraunhofersche Linie C mit den obigen Werten für die Linie D ergibt.

	spezifisches Drehvermögen	molekulares Drehvermögen
Chloride . . .	$[\alpha]_C = +45^0$ $[\alpha]_C = -45^0$	$[M]_C = +153.6^0$ $[M]_C = -153.6^0$
Bromide . . .	$[\alpha]_C = +32^0$ $[\alpha]_C = -32^0$	$[M]_C = +165^0$ $[M]_C = -165^0$
Nitrate . . .	$[\alpha]_C = +46^0$ $[\alpha]_C = -44^0$	$[M]_C = +195.5^0$ $[M]_C = -187^0$

In der Löslichkeit unterscheiden sich die aktiven Salze sehr stark von den racemischen. Bei den drei bis jetzt untersuchten Salzen sind die aktiven Formen viel leichter löslich als die racemischen.

Als Hauptergebnisse der in dieser Abhandlung mitgeteilten Untersuchung ist Folgendes hervorzuheben: a) Auch Verbindungen, in denen sämtliche sechs Gruppen A des komplexen Radikals MeA_6 durch Nebenvalenzen an das Zentralatom gekettet sind, treten, wenn der Bau des komplexen Radikals ein asymmetrischer ist, in optisch-aktiven Spiegelbild-Isomeren auf. Die Spiegelbild-

Isomerie ist somit nun für Verbindungen vom Typus der Hexamminsalze, der Acido-pentamminsalze und der Diacido-tetramminsalze festgestellt.

b) Auch dann, wenn in den komplexen Radikalen (MeA_6) die sechs Koordinationsstellen des Zentralatoms durch drei Moleküle einer symmetrisch gebauten, koordinativ zweiwertigen Verbindung, also sämtliche sechs Koordinationsstellen durch strukturell gleiche Gruppen besetzt sind, tritt infolge des asymmetrischen Baus des komplexen Radikals Spiegelbild-Isomerie auf, und auch diese Spiegelbild-Isomeren zeigen entgegengesetzte optische Aktivität.

Dieser experimentelle Befund ist in dreierlei Richtung von Wichtigkeit. Er stellt erstens die experimentelle Bestätigung der weitest gehenden, aus der Oktaeder-Formel in Bezug auf Isomeriemöglichkeiten abzuleitenden Schlußfolgerung dar und bringt somit die Beweisführung für die oktaedrische Anordnung der sechs Gruppen in den komplexen Radikalen MeA_6 zum Abschluß; zweitens liefert er den Beweis, daß zur Erzeugung der optischen Aktivität eine Verschiedenheit der um das Zentralatom gelagerten Gruppen nicht notwendig ist, sondern daß der räumlich unsymmetrische Aufbau des Moleküls hierfür genügt; drittens endlich schafft er eine neue Grundlage für die Erklärung der optischen Aktivität und des Krystall-Enantiomorphismus von Mineralien, da zahlreiche Mineralien konstitutionell dem Typus der Triäthylendiamin-kobaltisalze entsprechen, wie ich früher¹⁾ schon eingehend dargelegt habe.

Experimenteller Teil.

Das bei folgender Untersuchung verwendete racemische Salz $(\text{Co en}_3)\text{X}_3$ war zum großen Teil als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid: $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$, gewonnen worden. Über die Darstellungsmethode der letzteren Verbindungsreihe und die Aufarbeitung zur Gewinnung von Triäthylendiamin-kobaltisalz ist früher schon berichtet worden²⁾. Hinzuzufügen ist, daß man die Triäthylendiamin-Reihe aus der vom Dichloro-diäthylendiamin-kobaltinitrat befreiten Mutterlauge statt durch Zusatz von Jodnatrium auch durch Zusatz von Bromnatrium ausfällen kann, wodurch das Triäthylendiamin-kobaltibromid in reinem Zustand erhalten wird.

Triäthylendiamin-kobaltisalz wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet.

10 g Kobaltochlorid, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$, werden in 150 g 10-proz. Äthylendiamin-Lösung aufgenommen und durch mehrstündiges Durch-

¹⁾ B. 40, 4441 [1907].

²⁾ B. 34, 1733 [1901].

leiten eines Luftstroms oxydiert. Die braune Lösung wird dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, bis zur Krystallisation eingedampft, die Krystallmasse in Wasser aufgelöst und mit etwas Ammoniumnitrat versetzt, wodurch 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltinitrat ausgefällt wird. Von diesem wird die Lösung abgezogen und mit Natriumbromid versetzt. Das Triäthylendiamin-kobaltibromid scheidet sich in vollkommen reinem Zustande aus.

Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltitartrat.

Das Triäthylendiamin-kobaltitartrat, $(\text{Co en}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, wurde durch Umsatz der berechneten Mengen von weinsaurem Silber und einem Halogenid der Triäthylendiamin-kobalti-Reihe dargestellt. Es wurde ein hellgelbes Salz erhalten, das in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen krystallisierte. Durch systematische Krystallisation wurde das Salz in einen schwerer und einen leichter löslichen, in der Mutterlauge verbleibenden Teil zerlegt. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens der Mutterlauge im Halbschattenapparat bei weißem Licht (Nernst-Lampe) erschienen bei dreiteiligem Gesichtsfeld die dunkleren Seitenfelder orangefarbig und das hellere Mittelfeld rein gelb, ein Beweis dafür, daß die Mutterlauge eine rechtsdrehende Verbindung mit starker Rotationsdispersion enthielt. Sie wurde deshalb mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wodurch ein Bromid mit schwacher Rechtsdrehung ausgefällt wurde. Aus der noch intensiv gelbbraun gefärbten, bromwasserstoffsäuren Lauge schied sich auf Zusatz von Alkohol und Äther ein Bromid aus, welches stark rechtsdrehend war. In 1-proz. Lösung wurde α zu $+0.95^\circ$ beobachtet. Das bei der fraktionierten Krystallisation gewonnene Salz wurde nun mit wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben und die abfiltrierte bromwasserstoffsäure Lösung mit Alkohol und Äther gefällt. Das ausgeschiedene Salz zeigte eine schwache Linksdrehung und das dunkle Mittelfeld war orangefarbig, während die hellen Seitenfelder rein gelbe Farbe hatten. Eine Zerlegung in die aktiven Komponenten war auf diesem Weg somit bewirkt worden. Bevor aber unsere Versuche, größere Mengen der aktiven Salze auf diesem Wege darzustellen, beendet waren, wurde die im Folgenden beschriebene Spaltungsmethode aufgefunden.

Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat.

Eine heiße, konzentrierte Lösung von Triäthylendiamin-kobaltichlorid, $(\text{Co en}_3)\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, in Wasser wird mit der zwei Atomen Chlor entsprechenden Menge weinsaurem Silber versetzt, der Chlor-

silber-Niederschlag abgezogen und mit Wasser ausgekocht, bis er weiß ist. Die vereinigten Lösungen werden konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt. Hierbei scheiden sich schön ausgebildete, säulen- und tafelförmige Krystalle aus. Sie werden von der Mutterlauge abgetrennt und letztere weiter konzentriert. Meistens erhält man noch eine zweite Ausscheidung von Krystallen, dann aber erstarrt die konzentrierte Lauge zu einer gallertartigen Masse. Die Krystalle bestehen aus *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat und sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser chemisch rein. Die Gallerte besteht aus dem entsprechenden Salz der Links-Reihe, dem aber noch kleine Mengen der *d*-Reihe beigemischt sind. Aus den Chloridtartraten lassen sich die reinen Bromide der *d*- und der *l*-Triäthylendiamin-kobalti-Reihe ohne Schwierigkeiten darstellen.

Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat.

Eine wäßrige Lösung von 100 g Triäthylendiamin-kobaltibromid, $(\text{Co en}_3)\text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird mit der auf zwei Bromatome berechneten Menge weinsaurem Silber (68.3 g) versetzt und nach Aufkochen vom abgeschiedenen Bromsilber abgezogen. Das Bromsilber wird mit siedendem Wasser ausgezogen, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Sie scheiden eine reichliche Krystallisation von dicken, blätter- bis plattenförmigen Krystallen aus. Aus der noch mehr konzentrierten Mutterlauge erhält man zunächst noch kleine Mengen der Krystalle, dann erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse. Die Krystalle sind reines *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat; die Gallerte ist *l*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat, das noch kleine Mengen der *d*-Verbindung enthält.

d-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat,



Die Darstellung dieses Salzes ist schon beschrieben worden. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in großen, prismatischen, schieferartig übereinander gelagerten und zentrisch miteinander vereinigten, derben Krystallen. Beim raschen Auskrystallisieren entstehen zuerst filzartig vereinigte Nadelchen, die aber recht bald in die derberen Krystalle übergehen.

In Wasser ist das Chloridtartrat weniger löslich als das Bromid-tartrat.

0.100 g Sbst.: 0.0298 g CoSO₄. — 0.2056 g Sbst.: 0.0589 g AgCl. — 0.0533 g Sbst. verloren bei 120° 0.0533 g H₂O.

$[\text{Co en}_3] \overset{\text{Cl}}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 11.51, Cl 6.93, H₂O 17.56.
Gef. » 11.3, » 7.05, » 17.41.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 24°.

$\alpha_D = +1.01^\circ$, $[\alpha]_D = +101^\circ$, $[M]_D = +517.6^\circ$.

$\alpha_C = +0.35^\circ$, $[\alpha]_C = +35^\circ$, $[M] = +179.4^\circ$.

d-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat,



Das nach der schon beschriebenen Darstellungsmethode gewonnene Salz wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei schieden sich beim raschen Abkühlen hellgelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln ab, welche die Flüssigkeit ganz anfüllten. Nach 1–2 Stunden bildeten sich in der Lösung derbe, viel dunklere, plattenförmige Krystalle, welche die feinen Nadeln vollständig aufzehrten. Beim langsamen Krystallisieren erhält man mehr flache, säulenartig und tafelig ausgebildete Krystalle, die zentrisch miteinander verwachsen sind.

0.1034 g Sbst.: 0.0286 g CoSO₄. — 0.2012 g Sbst.: 0.0653 g AgBr. — 0.3158 g Sbst. verloren bei 120° 0.0505 g H₂O.

$[\text{Co en}_3] \overset{\text{Br}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 10.59, Br 14.3, H₂O 16.16.
Gef. » 10.53, » 13.81, » 15.99.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm.

$\alpha_D = +0.98^\circ$, $[\alpha]_D = +98^\circ$, $[M]_D = +555^\circ$.

$\alpha_C = +0.38^\circ$, $[\alpha]_C = +38^\circ$, $[M]_C = +211.7^\circ$.

Bromide, $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

d-Bromid. Das *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat oder -chlorid-tartrat wird mit warmer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben und die entstandene Lösung abfiltriert. Sie setzt beim Stehen große, hexagonale Tafeln ab, die wahrscheinlich ein saures Bromid sind. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man große, säulenförmige Krystalle des Bromids.

0.100 g Sbst.: 0.0301 g CoSO₄.

$[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 11.45. Gef. Co 11.52.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm.

$\alpha_D = +1.17^\circ$, $[\alpha]_D = +117^\circ$, $[M]_D = +602^\circ$ (Natriumlicht).

$\alpha_C = +0.32^\circ$, $[\alpha]_C = +32^\circ$, $[M]_C = +165.0^\circ$.

Das *d*-Bromid ist in Wasser viel leichter löslich als das racemische.

l-Bromid. Das gallertförmige *l*-Chlorid-tartrat resp. Bromid-tartrat wird mit warmer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben. Es scheidet sich dabei etwas schwer lösliches, racemisches Bromid aus, von dem die bromwasserstoffsäure Lösung abgezogen wird. Aus letzterer krystallisiert beim Stehen das *l*-Bromid aus, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0.1008 g Sbst.: 0.0308 g CoSO₄.

[Coen₃]Br₃ + 2H₂O. Ber. Co 11.45. Gef. Co 11.62.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, *l* = 10 cm.

$$\alpha_D = -1.15^\circ, [\alpha]_D = -115^\circ, [M]_D = -592^\circ.$$

$$\alpha_C = -0.32^\circ, [\alpha]_C = -32^\circ, [M]_C = -165^\circ.$$

Chloride, [Co en₃]Cl₃ + 1H₂O.

d-Chlorid. Das *d*-Chlorid ist aus dem *d*-Bromid durch Umsatz mit Silberchlorid dargestellt worden. Eine wäßrige Lösung von 3 g *d*-Bromid wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberchlorid längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und die abfiltrierte Lösung dann konzentriert. Zur Beschleunigung der Krystallisation setzt man der Lösung einige Tropfen Alkohol zu.

Das Chlorid krystallisiert in kleinen, goldgelben, nadeligen Kryställchen.

0.1029 g Sbst.: 0.0441 g CoSO₄.

[Coen₃]Cl₃ + 1H₂O. Ber. Co 16.2. Gef. Co 16.3.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, *l* = 10 cm, T 24°.

$$\alpha_D = +1.52^\circ, [\alpha]_D = +152^\circ, [M]_D = +552.5^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.45^\circ, [\alpha]_C = +45^\circ, [M]_C = +153.6^\circ.$$

l-Chlorid. Die Darstellung des *l*-Chlorids erfolgte in derselben Weise wie diejenige des *d*-Chlorids, ausgehend vom *l*-Bromid. Es gleicht dem *d*-Chlorid vollkommen.

0.1017 g Sbst.: 0.0432 g CoSO₄.

[Coen₃]Cl₃ + 1H₂O. Ber. Co 16.2. Gef. Co 16.1.

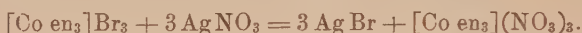
Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, *l* = 10 cm, T 25°.

$$\alpha_D = -1.54^\circ, [\alpha]_D = -154^\circ, [M]_D = -560^\circ.$$

$$\alpha_C = -0.45^\circ, [\alpha]_C = -45^\circ, [M]_C = -153.6^\circ.$$

Nitrate, $[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$.

d-Nitrat. Das *d*-Nitrat ist durch Umsatz einer Lösung von *d*-Bromid mit der berechneten Menge Silbernitrat dargestellt worden, also nach der Reaktionsgleichung:



Die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung wurde konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt, worauf sich pyramidenartige Krystalle ausschieden. In Wasser ist das *d*-Nitrat leicht löslich.

0.1035 g Sbst.: 0.0373 g CoSO_4 . — 0.2007 g Sbst.: 0.1263 g CO_2 , 0.1079 g H_2O .

$[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$. Ber. Co 13.9, C 16.95, H 5.65.
Gef. » 13.72, » 17.1, » 5.9.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 24^\circ$.

$$\begin{aligned}\alpha_D &= +1.32^\circ, & [\alpha]_D &= +132^\circ, & [M]_D &= +561.0^\circ. \\ \alpha_C &= +0.46^\circ, & [\alpha]_C &= +46^\circ, & [M]_C &= +195.5^\circ.\end{aligned}$$

l-Nitrat. Aus dem *l*-Bromid läßt sich das *l*-Nitrat in gleicher Weise darstellen, wie das *d*-Nitrat aus dem *d*-Bromid. Das *l*-Nitrat gleicht dem *d*-Nitrat vollständig.

0.1193 g Sbst.: 0.0442 g CoSO_4 .

$[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$. Ber. Co 13.9. Gef. Co 14.09.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 24^\circ$.

$$\begin{aligned}\alpha_D &= -1.30^\circ, & [\alpha]_D &= -130^\circ, & [M]_D &= -552.5^\circ. \\ \alpha_C &= -0.44^\circ, & [\alpha]_C &= -44^\circ, & [M]_C &= -187.0^\circ.\end{aligned}$$

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Dezember 1911.

16. Richard Möhlau, H. Beyschlag und H. Köhres:
Zur Kenntnis der Thiazine.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik
 der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. Januar 1912.)

Unter der gleichen Überschrift haben im vorigen Jahre Mitsugi, Beyschlag und Möhlau¹⁾ in diesen Berichten eine Abhandlung veröffentlicht, welche, ausgehend von einem Dinitro-pheno-[dibenzoyl-amino]-toluthiazin, ein Diamino-pheno-[benzoyl-amino]-toluthiazoniumchlorid zum Gegenstande hatte.

Die Ähnlichkeit der Eigenschaften dieser Azthioniumverbindung mit Kehrmanns²⁾ Diamino-phenazthioniumchlorid veranlaßte uns damals, für letztere Substanz, abweichend von Kehrmanns Ansicht, eine analoge Konstitution anzunehmen.

Kehrmann und Steinberg³⁾ haben es nun kürzlich sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung ihres Pikryl-aminothiophenols durch Vereinigung des Chloratoms des Pikrylchlorids mit einem Wasserstoffatom der Amino- (und nicht der Sulfhydryl-) Gruppe des *o*-Amino-thiophenols zustande kommt, da nach ihrer Angabe es ihnen gelang, dasselbe Pikryl-amino-thiophenol (Formel II) durch Reduktion des Di-pikryl-*o*-diamino-diphenyldisulfids (Formel I) (aus dem Disulfid des *o*-Amino-thiophenols) zu erhalten.

Über das Pikryl-*o*-amino-thiophenol geben Kehrmann und seine Mitarbeiter an, daß es ein orangegelbes Krystallpulver darstelle, und daß es ein mit roter Farbe in Wasser lösliches Natriumsalz bilde, welches beim Erwärmen in Natronlauge in das 1.3-Dinitro-phenthiazin (Formel III) übergehe. Dieses krystallisiere aus Alkohol dunkelrotbraunen, metallisch glänzenden Nadeln, werde in alkoholischer Lösung durch Natronlauge unter Bildung eines unbeständigen Salzes violett gefärbt und löse sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich-rosaroter Farbe.

Wir haben diese Angaben nachgeprüft und können sie bestätigen. Den Schmelzpunkt seines 1.3-Dinitro-phenthiazins hat Kehrmann nicht angegeben. Wir fanden ihn bei 187° liegend.

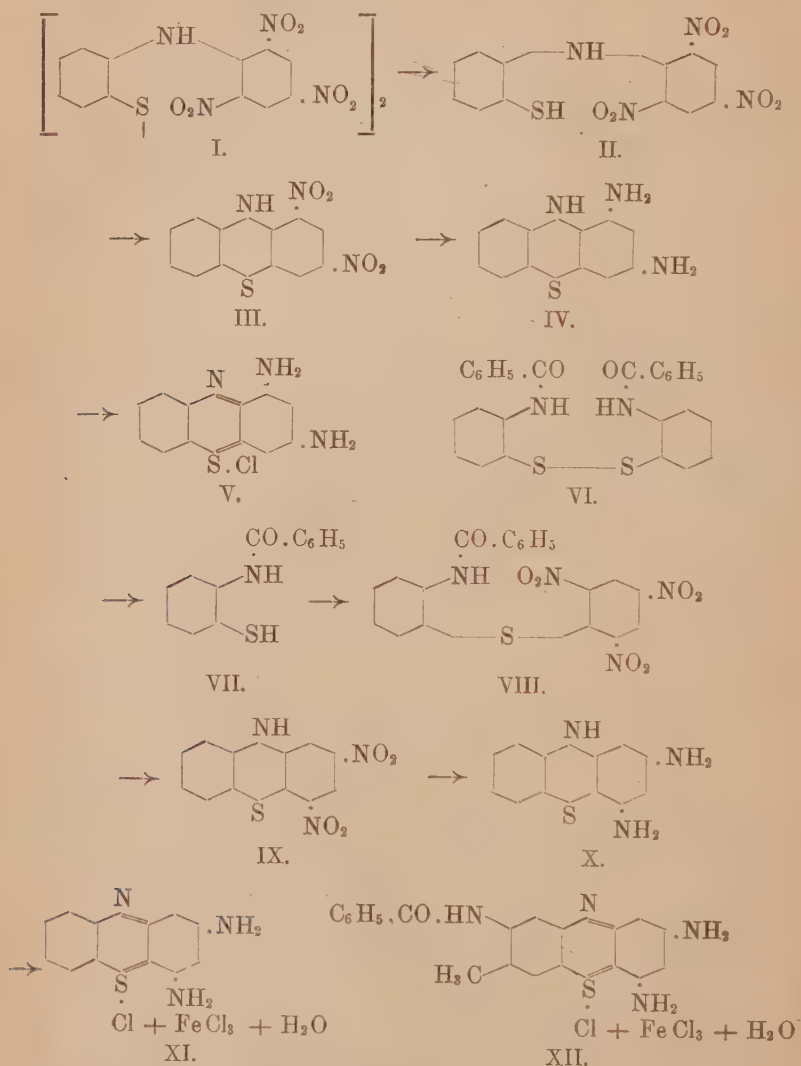
Wenn letztere Verbindung die von Kehrmann angenommene Konstitution tatsächlich besitzt, so muß ein Produkt mit ihr isomer und von ihr verschieden sein, welches dadurch zustande kommt, daß man das Disulfid des Dibenzoyl-*o*-amino-thiophenols (Formel VI) zu

¹⁾ B. 43, 927 [1910].

²⁾ B. 32, 2605 [1899].

³⁾ B. 41, 3011 [1911].

letzterem (Formel VII) reduziert, dessen Natriumsalz mit Pikrylchlorid zu Benzoyl-*o*-aminophenyl-pikryl-sulfid (Formel VIII) umsetzt und dieses mit Natronlauge erwärmt. Es sollte dann das 2,4-Dinitro-phenthiazin (Formel IX) entstehen:



Das in dieser Weise gewonnene Dinitro-phenthiazin ist dem Kehrmannschen sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber wesentlich durch den höheren Schmp. 218°. Durch Kochen mit

Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht es in ein Zinndoppelsalz des entsprechenden Diamino-phenthiazins (Formel X) über, das sich in Lösung langsam schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller mittels Eisenchlorid zu dem zugehörigen Farbstoff oxydiert. Und zwar scheidet sich dieser im letzteren Falle entgegen Kehrmanns 1.3-Diamino-phenazthioniumchlorid (Formel V), welches eisenfrei erhalten wird, als Eisenchlorid-Doppelsalz (Formel XI) ab, analog dem von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau aufgefundenen Diaminopheno-[benzoyl-amino]-toluazthioniumchlorid (Formel XII), welches gleichfalls mit 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. Wasser krystallisiert und die beiden Aminogruppen in denselben Stellungen wie das 2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid enthält. Die Fähigkeit, ein Eisendoppelsalz zu bilden, scheint hiernach mit dieser abweichenden Stellung des Aminostickstoffs zum die Benzolkerne verkettenden Schwefel und Stickstoff in Beziehung zu stehen.

Wenn somit unsere Untersuchung gleichfalls die Richtigkeit der Kehrmannschen Annahme erwiesen hat, daß nämlich unter den gewählten Bedingungen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf *o*-Amino-thiophenol Wasserstoff der Aminogruppe mit Chlor reagiert, so erachten wir andererseits die Versuche von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau entgegen der Ansicht von Kehrmann nicht für revisionsbedürftig.

Experimenteller Teil.

Das für unsere Versuche nötige *o*-Diamino-diphenyldisulfid haben wir nicht nach Hofmann¹⁾ durch Oxydation des nach der Acetanilid-Methode in wenig befriedigender Ausbeute entstehenden *o*-Amino-thiophenols, sondern durch Reduktion von *o*-Dinitro-diphenyldisulfid mit Hydrazinhydrat gewonnen.

o-Dinitro-diphenyldisulfid entsteht nach J. J. Blanksma²⁾ aus *o*-Nitro-chlorbenzol und Natriumdisulfid in einer Ausbeute bis zu 90 % der Theorie und darüber.

Die Lösung von 64 g *o*-Nitrochlorbenzol in 120 ccm Alkohol von 95 % wird mit der rotgelben Lösung von 48 g zwischen Fließpapier getrocknetem, krystallisiertem Natriumsulfid vereinigt, die nach Zugabe von 6.4 g gepulvertem Schwefel bis zur völligen Lösung gekocht wurde. Die Mischung wird unter Rückfluß 3 Stunden im Sieden erhalten, wobei sie sich aufhellt und neben gelben Krystallen Kochsalz absetzt. Man deckt nach dem Filtrieren zweimal mit 95-prozentigem Alkohol und wäscht mit Wasser bis zum Ausbleiben der Salzsäure-Reaktion. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig

¹⁾ B. 13, 1230 [1880]; 12, 2363 [1879].

²⁾ C. 1901 I, 1363; vergl. Th. Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 551 [1903].

liefert hellgelbe, stark glänzende Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 195°. Ausbeute 59 g, entsprechend 94 % der Theorie.

o-Diamino-diphenyldisulfid wird aus dem vorigen durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in einer Ausbeute von über 89 % der theoretischen nach der Gleichung:

$(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_2 + 3 \text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_2 + 6 \text{N} + 7 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

12 g *o*-Dinitro-diphenyldisulfid werden mit 8 g Hydrazinhydrat (Raschig) und 30 ccm Alkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die sich anfangs tiefrot bis dunkelbraun färbende Flüssigkeit hellt sich allmählich auf und ist schließlich hellgelb. Das heiße Filtrat scheidet das Diamin in hellgelben Blättchen vom Schmp. 93° ab. Ausbeute 8.6 g, entsprechend 89 % der Theorie.

Dibenzoyl-*o*-diamino-diphenyldisulfid (Formel VI).

7.4 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) *o*-Diamino-diphenyldisulfid werden in der Lösung von 100 ccm Essigäther mit der essigätherischen (30 ccm) Lösung von 8.5 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Benzoylchlorid unter Rühren versetzt. Dabei scheidet sich die Benzoylverbindung sofort in schwach-gelben, fast farblosen Nadelchen aus. Nach dem Waschen mit Essigäther und mit Wasser (zur Entfernung geringer Mengen salzsauren Diaminodisulfids) wird die Verbindung aus viel Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert, worin sie schwer löslich ist. Schmp. 141°. Ausbeute 11.7 g, entsprechend 86 % der Theorie.

0.1864 g Sbst.: 0.4676 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2171 g Sbst.: 12.2 ccm N (26°, 750 mm). — 0.2420 g Sbst.: 0.2496 g BaSO₄ (nach Liebig).

C₂₆H₂₀O₂N₂S₂. Ber. C 68.37, H 4.41, N 6.15, S 14.05.

Gef. » 68.42, » 4.00, » 6.10, » 14.16.

[Benzoyl-*o*-aminophenyl]-pikryl-sulfid (Formel VIII).

23 g ($\frac{5}{100}$ Mol.) Dibenzoyl-*o*-diamino-diphenyldisulfid werden in der wäßrigen (150 ccm) Lösung von 25 g ($\frac{1}{10}$ Mol. + 5% Überschuß) krystallisiertem Schwefelnatrium so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis fast alles in Lösung gegangen ist. Die filtrierte und durch Einwerfen von Eis erkaltete Flüssigkeit wird im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und allmählich mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf die unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich ölig abscheidende Thiophenol-Verbindung jedes Mal durch gelindes Schütteln in ätherische Lösung gebracht wird. Sobald die wäßrige Schicht schwach-sauer reagiert, wird die ätherische Lösung in die heiße Lösung von 24.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Pikrylchlorid in 250 ccm 95-prozentigem Alkohol filtriert. Man läßt dann sofort in ganz dünnem

Strahl, fast tropfenweise die Lösung von 13.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Natriumacetat in wäßrigem Alkohol (1 : 1) zulaufen, bis die orangerote Flüssigkeit auf Kongopapier nicht mehr mineralsauer reagiert. Anfangs scheiden sich Flocken des Kondensationsproduktes aus, die nach und nach krystallinische Form annehmen. Das mit Alkohol und Wasser gewaschene Produkt wird aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Gelbe Prismen vom Schmp. 169°, in Alkohol und Äther schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe. Ausbeute 32.6 g, entsprechend 73.6% der Theorie.

0.1165 g Sbst.: 0.2216 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 746 mm). — 0.0955 g Sbst.: 0.0543 g BaSO₄.

C₁₉H₁₂O₇N₄S. Ber. C 51.78, H 2.75, N 12.75, S 7.27.

Gef. » 51.88, » 3.11, » 12.54, » 7.80.

2.4-Dinitro-phenthiazin (Formel IX).

8.8 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) [Benzoyl-*o*-aminophenyl]-pikryl-sulfid werden mit 100 ccm 95-prozentigem Alkohol zum Sieden erhitzt und die gelbe Flüssigkeit mit 4 ccm Natronlauge von 40° Bé versetzt. Es entsteht sofort eine gelbrote Lösung, die unter Trübung eine dunkelviolette und dann dunkelbraune Farbe annimmt. Nun läßt man erkalten, saugt den dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag des Thiazinkörpers ab und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Ausbeute 3.6 g, entsprechend 62.6% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig erhält man stark glänzende, fast schwarze, in der Durchsicht rotbraune Prismen vom Schmp. 218°, leicht löslich in Benzol, Essigäther und Pyridin, schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung blauviolett. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber, in dünner Schicht rosaroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fallen braunrote Flocken aus.

Ein inniges Gemisch gleicher Teile 1.3- und 2.4-Dinitro-phenthiazin schmilzt bei 181—185°.

0.1790 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.10911 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 746 mm).

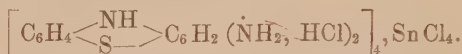
C₁₂H₇O₄N₃S. Ber. C 49.80, H 2.44, N 14.54.

Gef. » 50.10, » 2.63, » 14.20.

2.4-Diamino-phenthiazin (Formel X).

11.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) fein gepulvertes 2.4-Dinitro-phenthiazin werden, mit Alkohol angefeuchtet, mit der Lösung von 60 g Zinnsalz in 60 g konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit sich nicht weiter aufhellt. Die schwach bräunliche Lösung

wird so lange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, als noch Fällung eintritt. Das abgesaugte Produkt wird zur Reinigung in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es krystallisieren bräunlich-gelbe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln eines Zinndoppelsalzes von der Zusammensetzung



Ausbeute 13 g, entsprechend 89.3 % der Theorie.

0.2390 g Sbst.: 23.5 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2822 g Sbst.: 0.1850 g BaSO₄. — 0.2130 g Sbst.: 0.2533 g AgCl.

C₄₈H₅₂N₁₂S₄Cl₁₂Sn. Ber. N 11.45, S 8.73, Cl 28.97.

Gef. » 11.06, » 9.00, » 29.40.

2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid.

Eisenchlorid-Doppelsalz (Formel XI).

4.4 g obigen Zinndoppelsalzes werden auf dem Wasserbade in 100 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salzsäure mit soviel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, bis die sich grünende Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr abscheidet. Das abgesaugte Produkt wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und durch allmähliches Zutropfen konzentrierter Salzsäure in mikroskopisch kleinen Krystallen von grünlich-schwarzer Farbe wieder ausgefällt. Ausbeute 4.5 g, entsprechend 84.2 % der Theorie. Dieses Eisensalz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 110° verliert.

0.9369 g exsiccatorrockene Sbst. verloren bei 110° 0.0039 g an Gewicht.

C₁₂H₁₀N₃SCl₄Fe + H₂O. Ber. H₂O 4.06. Gef. 4.16.

Das exsiccatorrockene Salz wurde verbrannt.

0.2087 g Sbst.: 18.1 ccm N (23° 756 mm). — 0.2308 g Sbst.: 0.1145 g BaSO₄, 0.3000 g AgCl. — 0.5067 g Sbst.: 0.0917 g Fe₂O₃.

C₁₂H₁₂N₃OSCl₄Fe. Ber. N 9.47, S 7.22, Cl 31.95, Fe 12.59.

Gef. » 9.67, » 6.81, » 32.14, » 12.66.

Das Salz ist mit olivgrüner Farbe schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe; auf Zugabe von wenig Wasser erscheint die Lösung im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Natronlauge fällt aus der wäßrigen Lösung neben Eisenhydroxyd die freie Base, die von Äther mit gelber Farbe aufgenommen wird. Wird diese Lösung mit ganz verdünnter Salzsäure geschüttelt, so nimmt letztere das salzsaure Salz auf. Kalium-

bichromat und Platinchlorid fällen daraus braune bis schwarze Niederschläge des Chromats bzw. Platinchlorid-Doppelsalzes der Thiazoniumbase. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Base fällt das Carbonat als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag aus.

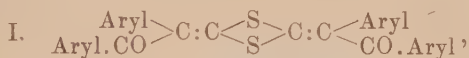
Dresden, 31. Dezember 1911.

17. C. Kelber und A. Schwarz: Die Konstitution der Desaurine.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die von V. Meyer¹⁾ aufgestellte Formel für die Konstitution der Desaurine,



erhalten aus Schwefelkohlenstoff, Ätzkali und Ketonen des Typus $\text{Aryl.CO.CH}_2.\text{Aryl}$, ist noch nicht bewiesen. Wie C. Kelber²⁾ vor kurzem gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon ein Körper der Konstitution II, der als Phenyl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton zu betrachten ist und die tautomere Form der Benzoyl-carbithioessigsäure vorstellt.



Wir haben daraufhin auch *p*-Tolyl- und α -Thienyl-methylketon³⁾ auf ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Ätzkali untersucht und sind dabei zu Verbindungen gelangt, die der aus Acetophenon dargestellten völlig analog waren. Es lagen in diesen Körpern das Tolyl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton resp. das Thienyl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton vor.

Aus den obigen Formeln ist ersichtlich, daß aus zwei Molekülen der Verbindung II durch Austritt von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff eine solche der Konstitution I entstehen könnte, in welcher zwei Aryle durch zwei Wasserstoffatome ersetzt sind (Formel III). Da die Konstitution des Körpers II sichergestellt ist, so wäre seine Über-

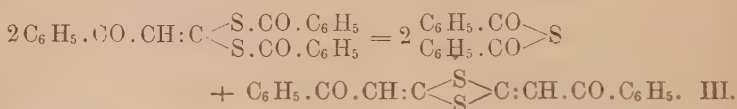
¹⁾ B. 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728, 2239 [1892].

²⁾ B. 43, 1252 [1910]. ³⁾ B. 44, 1693 [1911].

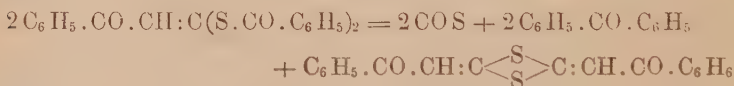
führung in ein Desaurin eine Synthese dieser Körper und damit ein Beweis ihrer Konstitution.

Zahlreiche Versuche, aus der Verbindung $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$ selbst zum Desaurin zu gelangen, ergaben nur minimale Spuren des gewünschten Körpers, dessen Bildung aber durch seine prächtigen Farbenreaktionen, verbunden mit intensiver Fluorescenz, leicht bestätigt werden konnte.

Es ist uns nun gelungen, durch Verwendung der Ester der Verbindung II das gesuchte Desaurin in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Erhitzt man nämlich die Dibenzoylverbindung, $C_6H_5.CO.CH:C(S.CO.C_6H_5)_2$, kurze Zeit auf 200—210°, entweder für sich oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Acetophenon, so färbt sie sich nach vorherigem Schmelzen resp. Lösen grünblau, und beim Erkalten krystallisiert das gebildete Desaurin in gelben Blättchen aus. Neben dem Desaurin entsteht wohl Benzoylsulfid, das, nach Entfernung des Desaurins, bei der Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf in Schwefelwasserstoff und Benzoesäure zerfällt:



Unter gewissen Bedingungen, besonders beim Erhitzen für sich, werden aus der Dibenzoylverbindung neben dem Desaurin Kohlenoxysulfid und Benzophenon gebildet, ein Verhalten, das leicht durch die Formel

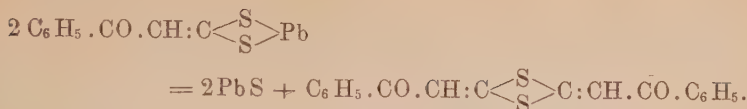


erklärt wird.

Das Desaurin aus Acetophenon krystallisiert aus Äthylenbromid in rechtwinkligen, gelben Prismen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot, in dünner Schicht rein rosa lösen und in dieser Lösung starke grüne Fluorescenz zeigen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheidet bei Zusatz von Wasser das unveränderte Desaurin aus. Durch eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylenbromid wurde die Molekulargröße $C_{18}H_{12}O_2S_2$, in Übereinstimmung mit der bereits von V. Meyer aufgestellten Desaurin-Formel, bestätigt.

Ein weiteres Ausgangsmaterial zur Darstellung des Desaurins haben wir in dem Bleisalz der Verbindung $C_9H_8OS_2$ gefunden. Erhitzt man nämlich dieses Salz, ein schweres, braunrotes Pulver, kurze Zeit mit Xylol, so scheidet sich Bleisulfid ab, und im Filtrat

krystallisiert das Desaurin aus. Die Bildungsweise ist in diesem Falle eindeutig:



Auch das Quecksilbersalz, welches nach dem Analysenbefund entweder ein Mercurisalz der Benzoyl-carbithioessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S})_2\text{Hg}$, also ein Salz der tautomeren Form, oder aber das saure Salz des Phenyl- $(\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl)-ketons vorstellt, geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, Benzoesäureäthylester, unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Quecksilbersulfid in das Desaurin über. Dieses Salz, das durch Fällen der alkoholischen Lösung der Verbindung $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$ mit Sublimatlösung erhalten wird, ist in Alkalien und vielen organischen Lösungsmitteln löslich und läßt sich aus Toluol in orangefarbenen Nadeln erhalten.

In gleicher Weise wird aus dem alkalilöslichen Urethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das zu diesen Versuchen aus der Verbindung $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$ mit Phenylisocyanat erhalten wurde, das Desaurin durch vorsichtiges Erwärmen gewonnen; doch sind hier die Ausbeuten, da sich das Urethan leicht unter Austritt von Phenylisocyanat zersetzt, wenig befriedigend. Beim Erwärmen des Urethans entsteht außer dem gelben Desaurin noch ein farbloser Körper, der aber mit konzentrierter Schwefelsäure keine Farbenreaktion gab, auf dessen Untersuchung vorläufig verzichtet wurde.

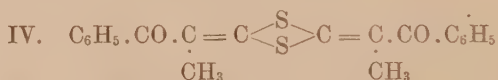
Aus dem Toly- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton läßt sich, ebenfalls durch Erwärmen seiner Dibenzoylverbindung, ein Desaurin herstellen, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinartiger Farbe und prächtig grüner Fluorescenz löst und in gelben, rechtwinkligen Prismen krystallisiert.

Das Thienyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton gibt beim Erwärmen auf ca. 100° geringe Mengen des erwarteten Desaurins. Bedeutend bessere Ausbeuten, manchmal bis 80 %, lassen sich aus der Dibenzoylverbindung, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, durch Erhitzen auf 200 — 210° oder durch kurzes Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Benzoesäureäthylester, erhalten. Auch hier gelangt man durch Erhitzen des Quecksilbersalzes, $\text{C}_7\text{H}_4\text{OS}_3\text{Hg}$, mit hochsiedenden Flüssigkeiten in guten Ausbeuten zum Desaurin. Das Urethan, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert bei gelindem Erwärmen ebenfalls Desaurin. Dieses bildet gelbe, dünne, oft zu moosartigen Gebilden zusammengelagerte Nadeln, die sich in konzentrierter

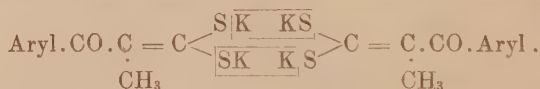
Schwefelsäure mit tiefroter Farbe und starker grüner Fluorescenz lösen.

Im Anschluß an die aus Methyl-aryl-ketonen erhaltenen Desaurine möchten wir noch über Körper berichten, die aus Äthyl-aryl-ketonen erhalten wurden und die sich ebenfalls als Desaurine (IV) erweisen. Diese Desaurine unterscheiden sich von jenen durch V. Meyer hergestellten dadurch, daß an Stelle zweier Aryle Alphyle treten. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf die Äthyl-aryl-ketone gelang es uns bis jetzt nicht, die Zwischenprodukte zu isolieren, da sie äußerst zersetzlich sind.

Die aus Äthyl-aryl-ketonen entstehenden Desaurine schließen sich in ihren Eigenschaften eng an die aus Methyl-aryl-ketonen gewonnenen an. Sie stellen gelbe, in Blättchen oder Nadeln krystallisierende, schwer lösliche Substanzen dar, die sich alle durch prächtige Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure auszeichnen. Von dem aus Äthyl-phenyl-keton erhaltenen Desaurin wurde die Molekulargröße bestimmt, die im Einklang mit der Formel



steht. Die Bildung dieser Desaurine dürfte wohl, entsprechend der Überführung der bei den Methyl-aryl-ketonen erhaltenen Zwischenprodukte in die Desaurine, nach dem von C. Kelber bereits früher¹⁾ für die Bildungsweise der Desaurine angenommenen Schema erfolgen:

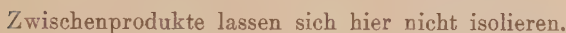


Äthyl-phenyl-keton lieferte ein Desaurin, das in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und starker grüner Fluorescenz löslich war, Äthyl-tolyl-keton ein solches, das sich mit der Farbe des Eosins löste und ebenfalls starke Fluorescenz aufwies. Das aus Äthyl- α -thienyl-keton entstehende Desaurin gab eine tiefroter, stark grün fluorescierende Lösung, während das aus Äthyl- β -naphthyl-keton erhaltene sich mit prächtig blauvioletter Farbe ohne Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure löste.

Sowohl die V. Meyerschen Desaurine, wie die aus Methyl- und Äthyl-aryl-ketonen zeigen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ähnliche Absorption, die sich fast durchweg vom Orange, Grün bis inkl. Blau erstreckt.

¹⁾ B. 43, 1254, Anm. [1910].

I. Ketone der Konstitution $\text{Aryl.CO.CH}_2.\text{Aryl}$ geben, wie V. Meyer¹⁾ gezeigt hat, Desaurine vom Typus A:


$$\begin{array}{c} \text{Alphyl} \\ \text{Aryl.CO} \end{array} \rangle \text{C} : \text{C} \begin{array}{c} \langle \text{S} \\ \langle \text{S} \end{array} \rangle \text{C} : \text{C} \begin{array}{c} \langle \text{Alphyl} \\ \langle \text{CO.Aryl} \end{array}$$

III. Ketone der Konstitution $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ geben Verbindungen der Konstitution C:


$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{R.C} \quad \text{C.R} \\ \text{HS.C} \quad \text{C.SH} \\ \text{S} \end{array}$$

¹⁾ B. **21**, 353 [1888]; **23**, 1571 [1890]; **24**, 3535 [1891]; **25**, 1728, 2239 [1892].

³⁾ R = Aryl oder Alkyl.

⁴⁾ B. 38, 2888 [1905]; 41, 4028, 4039, 4047 [1908]; 42, 2940 [1909];

43, 1259 [1910].

Experimenteller Teil.

A. Desaurine vom Typus D (S. 141) aus Methyl-aryl-ketonen.

Darstellung des Desaurins $C_{18}H_{12}O_2S_2$.

I. Durch Erhitzen der Verbindung $C_9H_8OS_2$.

2 g Phenyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton¹⁾ werden 1 Stunde auf 100° erhitzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bilden sich braunrote Massen, die, öfters mit Äther extrahiert, geringe Mengen eines gelben Körpers hinterlassen, aus dem durch Behandeln mit Xylol Spuren des Desaurins gewonnen werden, das durch seine intensive Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und seinen Zersetzungspunkt (Mischprobe) erkannt werden konnte.

II. Durch Spaltung des Phenyl- $[\beta,\beta$ -dibenzoyl-dimercapto-vinyl]-ketons²⁾.

1 g der Benzoyl-Verbindung $C_{23}H_{16}O_3S_2$ wird mit 1 ccm Acetophenon oder Benzoesäureäthylester 10—20 Sekunden bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das neue Desaurin neben geringen Mengen unveränderter Dibenzoylverbindung aus. Ausbeuten bis zu 75 % der Theorie. Das gleiche Resultat erzielt man beim Eintauchen des Esters (20—30 Sekunden) in ein auf 210° vorgewärmtes Paraffinbad. Es ist unbedingt nötig, die Substanz momentan auf hohe Temperaturen zu erhitzen, da sie sich sonst zersetzt. Erwärmt man z. B. von 100° ab bis 210°, so verwandelt sich der Ester in harzige Massen ohne Bildung von Desaurin. Das Desaurin wird durch Waschen mit Äther von den nebenbei entstandenen Spaltungsprodukten getrennt, der Ätherextrakt vom Äther befreit und teils so destilliert, teils der Wasserdampf-Destillation unterworfen. In beiden Fällen lassen sich neben Schwefelwasserstoff große Mengen Benzoesäure nachweisen, die wohl als Spaltungsprodukte des Benzoylsulfids zu betrachten sind. Manchmal ließ sich auch die Bildung von Kohlenoxysulfid, das durch verschiedene Reaktionen identifiziert werden konnte, und von Benzophenon (Oxim) beobachten.

III. Entstehung aus dem Mercaptid $C_9H_8OS_2Pb$.

Herstellung des Bleisalzes.

1 g Phenyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton wird in 150 ccm Alkohol gelöst und eine 1.7 g enthaltende wäßrige Lösung von Bleiacetat zugegeben. Sofort fällt ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag aus, der nach öfterem Dekantieren mit Wasser getrocknet wird. Das Mercaptid bildet ein schwereres, rot-

¹⁾ B. 43, 1255 [1910].

²⁾ B. 43, 1257 [1910].

braunes Pulver, in welchem die Bleibestimmung durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt wurde.

0.0958 g Sbst.: 0.0720 g PbSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 51.62. Gef. Pb 51.34.

Beim Erwärmen des Bleisalzes in hochsiedenden Flüssigkeiten, wie z. B. Xylol, Acetophenon, Benzoesäureäthylester tritt in kurzer Zeit Schwärzung unter Abscheidung von Bleisulfid ein. Nach der Entfernung des Sulfids krystallisiert nach dem Erkalten der Lösung das Desaurin in ziemlich reinem Zustande aus.

IV. Bildung aus dem Mercaptid $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Hg}$.

Darstellung des Quecksilbersalzes.

2 g der Verbindung $\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2$, in Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 3 g Sublimat in ca. 50 ccm Alkohol versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird mit Wasser öfter dekantiert und nach dem Trocknen aus viel Toluol vorsichtig unter Vermeidung längeren Erhitzens umkrystallisiert. Trotz Verwendung eines großen Überschusses an Quecksilberchlorid ließ sich kein normales Salz erhalten, die Ausbeute (2.95 g) ist, berechnet auf das saure Salz resp. auf das Mercurisalz der Benzoyl-carbithioessigsäure, quantitativ.

Das Mercaptid bildet orangefarbene Nadeln, die zwischen 130° und 140° sich dunkel färben und unter Zersetzung zwischen 185° und 190° schmelzen. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, die jedoch nur bis 130° erhitzt werden dürfen, da sonst Zerfall des Salzes eintritt. Die Quecksilberbestimmung wurde nach Carius im Rohr ausgeführt.

0.1023 g Sbst.: 0.400 g HgS .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Hg}$. Ber. Hg 33.99. Gef. Hg 33.69.

Die Spaltung des Quecksilbersalzes durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln führt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Quecksilbersulfid in glatter Reaktion zum Desaurin. Bei einem in siedendem Xylol ausgeführten Versuch wurde das Quecksilbersulfid quantitativ bestimmt.

0.2718 g Sbst.: 0.1025 g HgS . Ber. 0.1072 g.

V. Entstehung aus dem Thiourethan.

Herstellung des Thiourethans, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$.

2 g Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton werden in 3 ccm Benzol gelöst und 2.4 g Phenylisocyanat zugegeben. Nach wenigen Minuten krystallisiert das Urethan in dünnen Nadeln aus. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 94° .

0.1052 g Sbst.: 4.3 ccm N (19° , 749 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$ (Monothiourethan). Ber. N 4.44. Gef. N 4.71.

Bei vorsichtigem Erwärmen läßt sich aus dem Thiourethan das Desaurin gewinnen, da die Substanz jedoch leicht Phenylisocyanat abspaltet, sind die Ausbeuten gering.

Desaurin aus Acetophenon,
 $C_6H_5.CO.HC:C:S_2:C:CH.CO.C_6H_5.$

Das Desaurin löst sich in heißem Xylol, Toluol, Tetrachloräthan, Benzoessäureäthylester und wird aus Äthylenbromid in gelben, rechtwinkligen Prismen erhalten. Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt liegt bei 212—214°. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz orangerot, in dünner Schicht rosa mit intensiv grüner Fluoreszenz. Diese Lösung, welche, mit Wasser versetzt, das unveränderte Desaurin ausscheidet, zeigt eine starke Absorption im Grün und Blau von der grünen Thalliumlinie (535.1 $\mu\mu$) bis zur blauen Strontiumlinie (461 $\mu\mu$).

0.0967 g Sbst.: 0.2371 g CO_2 , 0.0359 g H_2O . — 0.1002 g Sbst.: 0.1394 g $BaSO_4$. — 0.0750 g Sbst.: 0.1054 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_2S_2$. Ber. C 66.62, H 3.73, S 19.78.

Gef. » 66.87, » 4.15, » 19.15, 19.31.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylenbromid:

0.0634 g Sbst., Äthylenbromid 22.58 g, Siedepunktserhöhung 0.054°. —
 0.0634 g Sbst., Äthylenbromid 30.11 g, Siedepunktserhöhung 0.035°. —
 0.0634 g Sbst., 36.11 g Äthylenbromid, Siedepunktserhöhung 0.037°.

$C_{18}H_{12}O_2S_2$. Ber. 324.2. Gef. 334.3, 386.8, 305.1.

Darstellung des Desaurins $C_{14}H_8O_2S_4$.

I. Durch Erhitzen der Verbindung, $C_7H_6OS_3$.

2 g Thienyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton¹⁾ werden ungefähr eine Stunde auf 100° erwärmt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entstehen braunrote, harzige Produkte, die mit Äther entfernt werden und geringe Mengen einer gelben Substanz hinterlassen, die sich als desaurinhaltig erwies.

II. Aus dem Thienyl- $[\beta,\beta$ -dibenzoyl-dimercapto-vinyl]-keton²⁾.

2 g Dibenzoylester werden mit Benzoessäureäthylester kurze Zeit bis zu dessen Siedepunkt erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen das gebildete Desaurin aus. Auch durch Einbringen des Esters in ein auf 210° erhitztes Paraffinbad wird der gleiche Effekt

¹⁾ B. 44, 1697 [1911].

²⁾ B. 44, 1697 [1911].

erzielt. Längeres Erwärmen, von tieferen Temperaturen ab, liefert in der Hauptsache schwarze, schmierige Massen.

III. Durch Erhitzen des Quecksilbersalzes $C_7H_4OS_3Hg$. Darstellung des Quecksilbersalzes.

1 g der Verbindung $C_7H_4OS_3$ werden in Alkohol gelöst und eine 1.5 g Sublimat enthaltende alkoholische Lösung zugegeben. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Analysenbefund liegt hier, im Gegensatz zu dem Mercaptid aus Phenyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton, das normale Mercurisalz vor. Die Substanz ist in Alkalien nicht löslich und läßt sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren.

0.1646 g Sbst.: 0.0961 g HgS.

$C_7H_4OS_3Hg$. Ber. Hg 49.97. Gef. Hg 50.31.

Das Mercaptid läßt sich beim Erwärmen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Xylol, Benzoesäureäthylester, unter Abscheidung von Quecksilbersulfid in das Desaurin überführen.

IV. Entstehung aus dem Thiourethan $C_{14}H_{11}O_2S_3N$. Herstellung des Thiourethans.

Gibt man zu einer konzentrierten, benzolischen Lösung von Thienyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton überschüssiges Phenylisocyanat, so krystallisiert bald das Monourethan aus. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, zersetzt sich die Substanz, je nach dem Erhitzen, über 80° .

0.1165 g Sbst.: 4.8 ccm N (21° , 745 mm).

$C_{14}H_{11}O_2NS_3$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.69.

Durch vorsichtiges Erhitzen lassen sich aus dem Thiourethan geringe Mengen des Desaurins erhalten.

Desaurin aus Methyl- α -thienyl-keton, $C_4H_3S.CO.HC:C:S_2:C:CH.CO.C_4H_3S$.

Das Desaurin löst sich in heißem Toluol, Xylol, Acetophenon, Tetrachloräthan, Benzoesäureäthylester, Äthylenbromid und wird daraus in feinen, gelben Nadeln erhalten, die oft zu moosartigen Gebilden an einander gelagert sind. Die Substanz zersetzt sich über 260° unter vorheriger Dunkelfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit tiefroter Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün.

0.1115 g Sbst.: 0.2038 g CO_2 , 0.0247 g H_2O .

$C_{14}H_8O_2S_4$. Ber. C 49.95, H 2.4.

Gef. » 49.85, » 2.48.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylenbromid:

0.1487 g Sbst., 27.49 g Äthylenbromid, 0.107° Siedepunktserhöhung. —
0.1487 g Sbst., 33.82 g Äthylenbromid, 0.086° Siedepunktserhöhung. — 0.1487 g
Sbst., 41.02 g Äthylenbromid, 0.068° Siedepunktserhöhung.

$C_{14}H_{18}O_2S_4$. Ber. 336.3. Gef. 325, 328.7, 342.8.

B. Desaurine vom Typus B (S. 141) aus Äthyl-aryl-ketonen.

Darstellung des Desaurins

$C_6H_5.CO.(CH_3)C:C:S_2:C:C(CH_3).CO.C_6H_5$.

27 g Äthylphenylketon werden mit 50 g Schwefelkohlenstoff und 60 g fein gepulvertem Ätzkali auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit genügt die Reaktionswärme zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs, und bald erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einer rotbraunen Masse, die nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffs in Eiswasser gelöst und mit Säure versetzt wurde. Aus dem resultierenden braunroten Produkt konnte jedoch kein schwefelhaltiger Körper isoliert werden.

Beim Filtrieren der Lösung des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsproduktes bleibt am Filter ein schwer löslicher Körper zurück, der mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen und schließlich aus Xylol umkrySTALLISIRT wird.

Die Substanz bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, von denen sich Spuren in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter, in dünner Schicht rosaroter Farbe und grüner Fluoreszenz lösen. Schmp. 225°. In den meisten Lösungsmitteln ist das Desaurin schwer, in heißem Xylol, Tetrachloräthan und Äthylenbromid leichter löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt fast die gleiche Absorption wie die des Desaurins aus Acetophenon.

0.1090 g Sbst.: 0.2731 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 0.2832 g CO_2 , 0.0484 g H_2O . — 0.1034 g Sbst.: 0.1349 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_2S_2$. Ber. C 68.14, H 4.58, S 18.21.

Gef. » 68.33, 68.11, » 4.74, 4.76, » 17.92.

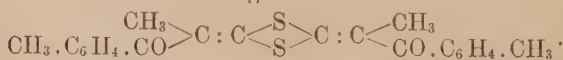
Mol.-Gew., bestimmt in Äthylenbromid:

0.1975 g Sbst., 26.83 g Äthylenbromid, 0.139° Siedepunktserhöhung. —
0.1975 g Sbst., 32.17 g Äthylenbromid, 0.105° Siedepunktserhöhung. —
0.1975 g Sbst., 38.40 g Äthylenbromid, 0.083° Siedepunktserhöhung.

$C_{20}H_{16}O_2S_2$. Ber. 352.2.

Gef. 340.6, 376.0, 397.5.

Darstellung des Desaurins

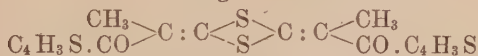


Aus 12 g Tölyl-äthyl-keton, 25 g Schwefelkohlenstoff und 40 g fein gepulvertem Ätzkali in gleicher Weise wie das aus Äthyl-phenyl-keton hergestellt. Rohprodukt 1 g.

Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln, löslich in heißem Xylol und Tetrachloräthan. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist eosinfarbig mit intensiver grüner Fluoreszenz und scheidet mit Wasser das unveränderte Desaurin aus. Schmp. 263—265°.

$C_{22}H_{20}O_2S_2$. Ber. S 16.87. Gef. S 17.15.

Darstellung des Desaurins



28 g α -Thienyl-äthyl-keton, 50 g Schwefelkohlenstoff und 80 g gepulvertes Ätzkali werden in der oben angegebenen Weise in Reaktion gebracht.

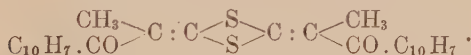
Das Desaurin bildet lichtbrechende, gelbe Nadeln, die sich in heißen, hochsiedenden Lösungsmitteln lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefrote, fluorescierende Lösung geben. Schmp. 258—260°.

0.0770 g Sbst.: 0.1496 g CO_2 , 0.0229 g H_2O . — 0.2174 g Sbst.: 0.5593 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}O_2S_4$. Ber. C 52.69, H 3.32, S 35.20.

Gef. » 52.99, » 3.33, » 35.34.

Herstellung des Desaurins



Aus 19 g β -Naphthyl-äthyl-keton, 25 g Schwefelkohlenstoff und 40 g gepulvertem Ätzkali gewonnen.

Löslich in heißem Tetrachloräthan, Xylol, Benzoesäureäthylester, krystallisiert die Substanz in gelben Blättchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe ohne Fluoreszenz lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 264°, der Zersetzungspunkt zwischen 268—269°.

0.1213 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1385 g Sbst.: 0.1439 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}O_2S_2$. Ber. C 74.29, H 4.46, S 14.18.

Gef. » 74.09, » 4.52, » 14.27.

**18. R. F. Weinland und Karl Binder: Über die bei der
Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins in alkalischer
Lösung auftretende Rotfärbung¹⁾. I.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Eine durch Eisenchlorid grün gefärbte, wäßrige Lösung von Brenzcatechin wird nach Hlasiwetz und Barth²⁾ durch Natriumcarbonat violettrot, nach Ebstein und Müller³⁾ durch sehr wenig Ammoniak violett, nach W. Wislicenus⁴⁾ durch Natriumacetat rein violett, nach I. Traube⁵⁾ durch Alkalien dunkelrot gefärbt. Wir fanden, daß nicht bloß Alkalien, sondern auch Natriumcarbonat und Ammoniak⁶⁾, sowie Natriumbicarbonat eine tiefrote (und keineswegs eine violette oder violettrote) Färbung hervorrufen, nur Natriumacetat färbt violett.

Worauf diese Färbungen beruhen, war bisher nicht bekannt. Es ist uns möglich gewesen, die Verbindung zu isolieren, welcher jene tiefrote Farbe zukommt, und damit diese Phenol-Eisenchlorid-Reaktion in ihrem Wesen zu klären.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Brenzcatechin in viel konzentrierter Kalilauge mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Eisenchlorid (1 Mol. des letzteren auf 3—4 Mol. Brenzcatechin), so wird die Lösung, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird, tief dunkelrot, und bald beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, der, mit Alkohol gewaschen, braunschwarz glänzend ist, aber mit Chlorkalium verunreinigt ist. Wir suchten ihn hiervon zu befreien, indem wir ihn in möglichst wenig Wasser lösten und die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzten. Hierbei schied er sich wieder aus, aber auch durch mehrfache Wiederholung dieser Umfällung vermochten

¹⁾ Als ich im Verein mit E. Gußmann die Ursache der Eisenchlorid-Reaktion der Essigsäure in der Bildung einer Base von der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3.\text{COO})_6](\text{OH})_3$ mit ziemlich beständigem komplexen Kation erkannt hatte (B. 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157 [1910]), sprach Hr. Geheimrat Adolf von Baeyer in einem Briefe vom 16. November 1909 die Ansicht aus, den Phenol-Eisenchlorid-Färbungen könnten gleichfalls komplexe Salze zugrunde liegen. Wir konnten diese Annahme vorerst einmal für die Eisenchloridreaktion des Brenzcatechins in alkalischer Lösung als zutreffend erweisen, nur daß es sich hierbei um eine komplexe Säure handelt. W.

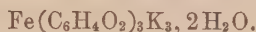
²⁾ A. 130, 353 [1864]. ³⁾ Fr. 15, 465 [1876].

⁴⁾ A. 291, 173 [1896]. ⁵⁾ B. 31, 1569 [1898].

⁶⁾ Nachträglich fanden wir, daß beim Ammoniak dies schon Eissfeld (A. 92, 101 [1854]) beobachtet hat.

wir das Chlorkalium nicht vollständig zu beseitigen. Wir gingen daher zur Darstellung des Körpers vom Ferriacetat¹⁾ aus, weil das dann entstehende Kaliumacetat in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich ist. Auf diese Weise erhielten wir den Körper vollständig rein.

Die Verbindung bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Die wäßrige Lösung ist tiefrot. Versetzt man sie mit überschüssiger Säure, so wird sie entfärbt, und Äther entzieht der Lösung Brenzcatechin. Außerdem enthält der Körper Eisen und Kalium. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Er enthält auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Brenzcatechin und 3 Atome Kalium. Das Eisen ist darin sehr fest gebunden, wenn die Lösung alkalisch ist: Man kann mit Kalilauge beliebig lange kochen, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird; ebenso wird die Lösung bei Gegenwart von Kalilauge mit Schwefelammonium auch beim Kochen nicht verändert und fast nicht beim Kochen mit Cyankalium. Dagegen wird die wäßrige Lösung des Körpers beim Kochen mit Schwefelnatrium unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt, und beim Kochen mit Cyankalium bildet sich allmählich Ferrocyankalium, wobei die tiefrote Lösung hellbraun wird. Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung fällt gleichfalls beim Kochen Schwefeleisen.

Das Eisen ist 3-wertig in der Verbindung enthalten, die saure Lösung gibt mit Ferrocyankalium sogleich Berlinerblau; allerdings gibt auch Ferricyankalium bald eine blaue Fällung, aber wir haben konstatiert, daß Ferrisalze von Brenzcatechin ziemlich rasch reduziert werden. In der grünen Lösung, die durch Versetzen von Brenzcatechin mit Eisenchlorid entsteht, ist das Eisen teilweise zweiwertig, s. auch unten S. 151.

Ein diesem Kaliumsalz entsprechendes Ammonium- sowie Natriumsalz erhält man aus Brenzcatechin, Ferriacetat und starkem Ammoniak bezw. Natronlauge. Die Formeln dieser Salze sind:



Ihre Eigenschaften sind dieselben, wie diejenigen des Kaliumsalzes.

Man hat es in diesen Verbindungen mit den Alkalisalzen einer Brenzcatechin-ferrisäure zu tun:



deren Anion in der Lösung ihrer Alkalisalze tief rot gefärbt ist.

¹⁾ Weinland und Gußmann, Z. a. Ch. **67**, 250 [1910].

Dieser aus 1 Eisenatom und 3 Brenzcatechinresten bestehende Komplex ist dem Ferricyan- bzw. Ferrirhodanato-Komplex¹⁾ an die Seite zu stellen, die 6 Cyan- oder Rhodanreste sind durch 3 Brenzcatechinreste ersetzt:



Hierher gehört auch die grüne Ferrioxalatosäure:



Der Brenzcatechinferrri-Komplex steht in bezug auf Beständigkeit dem Ferricyan-Komplex etwas nach, wie aus dem oben beschriebenen Verhalten der Salze gegen Schwefelalkalien hervorgeht, aber er ist der Ferrioxalsäure überlegen, insofern diese schon durch viel Kalilauge unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt wird. Säuren und Alkalien gegenüber verhält er sich umgekehrt wie das Ferrirhodanid, da dieses von Alkalien zersetzt wird, aber in saurer Lösung beständig ist.

Das sonst in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydable Brenzcatechin bleibt in diesem Verband auch beim Kochen mit überschüssigem Alkali unverändert, und ebenso wird das dreiwertige Eisen, das in neutraler und saurer Lösung von Brenzcatechin reduziert wird, in diesem Anion nicht reduziert.

Das Bestreben des Brenzcatechins und des dreiwertigen Eisens, in alkalischer Lösung diese Säure zu bilden, ist so groß, daß wenn man zu einer Eisenchloridlösung überschüssiges Alkali oder Ammoniak hinzusetzt und zu dieser Fällung von Ferrihydroxyd Brenzcatechin hinzufügt, daß dann sogleich das Ferrihydroxyd sich löst unter Bildung des tiefroten Alkalisalzes der Brenzcatechinferrisäure.

Auch auf Zusatz von Alkalien zu der grünlich gefärbten Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin entsteht sogleich die tiefrote Färbung der Brenzcatechinferrisäure. Der hierbei zur Oxydation des zweiwertigen Eisens nötige Sauerstoff wird mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen. Wenn man nämlich diesen Versuch unter vollständigem Luftabschluß lediglich in einer Atmosphäre von Wasserstoff macht, so tritt beim Eintritt der Kalilauge in die Lösung nur eine ganz blaßrote Färbung auf. Bringt man diese Flüssigkeit an die Luft, so tritt von oben her ziemlich rasch Rotfärbung ein bis zu großer Intensität. Wir erhielten, wie nachträglich bemerkt sei, das Kaliumsalz zum ersten Mal rein aus Ferrosulfat, Brenzcatechin und Kalilauge; s. im experimentellen Teil S. 152.

Nach alledem gehört die Brenzcatechinferrisäure zu den bevorzugten Formen der komplexen Säuren, die sich vom dreiwertigen Eisen ableiten.

¹⁾ A. Rosenheim und R. Cohn, Z. a. Ch. **27**, 295 [1901].

Die wäßrige Lösung der Alkalisalze reagiert alkalisch, die Salze sind hydrolytisch gespalten. Was die Farbe dieser Lösungen betrifft, so bleibt die intensive Rotfärbung auch bei ziemlich starker Verdünnung bestehen, aber bei sehr starker Verdünnung werden die Lösungen über rotviolett schließlich violett.

Über Salze der Säure mit anderen Metallen, als den Alkalimetallen, sowie mit einigen organischen Basen haben wir bis jetzt das Folgende beobachtet: Kalkwasser, Barytwasser¹⁾, sowie aufgeschlämmtes Magnesiumhydroxyd geben mit Eisenchlorid und Brenzcatechin sogleich tiefrote Lösungen der betreffenden Salze der Säure. Das Bleisalz ist sehr schwer löslich: Versetzt man die wäßrige Lösung eines der Alkalisalze mit Bleiacetat, so fällt sogleich ein schmutzig violettroter Niederschlag aus unter Entfärbung der Flüssigkeit; die Fällung ist quantitativ. (Das Bleisalz des Brenzcatechins ist auch schwer löslich.) Die Einwirkung anderer Schwermetallsalze auf die Alkalisalze der Säure haben wir noch nicht untersucht. Chininhydrochlorid und Brucin-nitrat erzeugen sogleich amorphe Fällungen; mit Morphinhydrochlorid bekommt man unter bestimmten Umständen ein sehr schön krystallisiertes Morphin-Salz, ebenso mit Strychninnitrat ein Strychnin-Salz.

Es war zu erwarten, daß das Brenzcatechin nicht nur mit dem 3-wertigen Eisen einen gegen Alkali beständigen Komplex bilden würde, sondern auch mit anderen Metallen. Wir fanden dies bis jetzt bei den Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Mangano-salzen. Chromisalze werden durch Brenzcatechin eigentümlicherweise gegen Ammoniak nicht maskiert.

Andererseits konstatierten wir, daß von den bekannteren Phenolen, bzw. Phenolcarbonsäuren, Pyrogallol, Gallussäure, Salicylsäure und Protocatechusäure²⁾ mit Eisen in alkalischer Lösung tiefrot gefärbte³⁾ Komplexe bilden.

Andere Eisenchlorid-Phenol-Färbungen, wie diejenige des Phenols und des Resorcins, sind gegen Alkali unbeständig, es wird Ferrihydroxyd gefällt.

Wir erwähnen schließlich noch, daß Eisenchlorid mit Brenzcatechin in konzentrierter Lösung ohne Zusatz von Alkali, wie Eiss-

¹⁾ Beim Schütteln von Ferrichlorid mit Baryumcarbonat und Brenzcatechin entsteht eine tief violette Lösung.

²⁾ Dies wurde bei dieser Säure schon von Hlasiwetz und Barth (A. 130, 348 [1864]) beobachtet.

³⁾ Nach Bernthsen, Lehrb. d. organ. Chem., 10. Aufl., 1909, S. 422, werden *o*-Dioxyverbindungen durch Eisenchlorid und Ammoniak violett.

feldt¹⁾ zuerst beobachtet hat, pulverförmige, in Wasser schwer lösliche, violett-blauschwarze Körper gibt. Hierbei wird aber das dreiwertige Eisen teilweise zu zweiwertigem reduziert, und die sich abscheidenden eisenhaltigen Körper können daher ein Oxydationsprodukt des Brenzcatechins enthalten. Wir haben bis jetzt einen in Alkali blau löslichen und einen in Säuren mit violetter Farbe löslichen Körper isoliert.

Experimenteller Teil.

1. Kaliumsalz der Brenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

a) Aus Ferriacetat.

Man löst 11.7 g Brenzcatechin in 20 g Wasser, fügt hierzu eine Lösung von 21 g festem Ätzkali in 100 g Wasser und hierauf eine Lösung von 6.6 g Ferriacetat²⁾ in 20 g Wasser. Das Salz scheidet sich ziemlich schnell aus. Nach dem Waschen mit Alkohol ist es rein. Die Mutterlauge liefert mit Alkohol versetzt noch eine reichliche Ausbeute von reinem Salz. Man trocknet es über Schwefelsäure.

Es bildet ein krystallinisches, glänzendes Pulver, und zwar, wenn die Krystalle größer sind, von braunschwarzer Farbe, wenn sie klein sind, von dunkel bronzeroter Farbe. Unter dem Mikroskop beobachtet man violettrote, sehr gut ausgebildete Prismen vom Querschnitt eines gleichschenkligen, stumpfwinkligen Dreiecks, von dem jede Basiskante und zuweilen auch die Spitzenkante kurz abgeschnitten ist.

b) Aus Ferrosulfat.

Wir lösten 22 g Brenzcatechin und 28 g Ferrosulfat in 125 g Wasser und fügten eine Lösung von 67 g festem Ätzkali in 75 g Wasser hinzu, worauf bald eine Abscheidung von farblosem Kaliumsulfat und braunschwarzen, prismatischen Krystallen stattfand. Wir filtrierten hiervon ab und versetzten das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol. Hierdurch entstand eine sich allmählich vermehrende, reichliche Ausscheidung braunroter Nadeln, von denen wir aber mit dem Mikroskop bemerkten, daß sie mit einem amorphen, flockigen Körper³⁾ vermischt waren. Wir wuschen den Körper mit Alkohol, nahmen ihn zur Beseitigung der amorphen Beimengung und von Kaliumsulfat in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser auf, filtrierten und versetzten das Filtrat mit Alkohol. Der so erhaltene Körper war das Kaliumsalz der Brenzcatechinferrisäure in reinem Zustande.

a) 0.6754 g Sbst: 0.1010 g Fe_2O_3 ⁴⁾, 0.3354 g K_2SO_4 . — 0.2002 g Sbst.: 0.2996 g CO_2 , 0.0613 g H_2O .

¹⁾ A. 92, 101; J. B. 1854, 431.

²⁾ Dargestellt nach Weinland u. Gußmann, Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

³⁾ Vermutlich Ferro-ferri-hydroxyd, da die Menge des Brenzcatechins nicht ausreichte, alles Eisen in die komplexe Säure überzuführen.

⁴⁾ Wir veraschten vorsichtig, lösten den Rückstand in Salzsäure usw.

b) 0.3796 g Subst.: 0.0570 g Fe_2O_3 , 0.1886 g K_2SO_4 . — 0.2128 g Subst.: 0.3186 g CO_2 , 0.0616 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (533.4). Ber. Fe 10.48, K 22.02, C 40.49, H 3.02.
Gef. a) » 10.46, » 22.30, » 40.81, » 3.42.
» b) » 10.50, » 22.31, » 40.83, » 3.24.

Durch Ausschütteln der schwefelsauren Lösung einer Probe des Salzes b erhielten wir aus 0.3200 g nach dem Verdampfen des Äthers 0.2016 g krystallinischen Rückstand, der die Reaktionen des Brenzcatechins gab. Die gefundene Menge entsprach 63.0% des Salzes, während 61.9% Brenzcatechin berechnet sind.

2. Ammoniumsalz, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$.

Man löst 3.9 g Brenzcatechin in 15 ccm 25-prozentigem Ammoniak und fügt hierzu eine Lösung von 2.2 g Ferriacetat in 7 ccm Wasser. Das Ammoniumsalz der Brenzcatechinferrisäure scheidet sich bald in reichlicher Menge aus. Man wäscht es mit Alkohol, bis dieser violett abfließt, und trocknet über Schwefelsäure.

Braunschwarzes Pulver, unter dem Mikroskop violettrote, flache, häufig parallel aggregierte Nadeln. Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit tiefroter Farbe, ziemlich löslich in Alkohol und Aceton mit violetter Farbe.

0.3154 g Subst.: 0.0564 g Fe_2O_3 . — 0.3826 g Subst.: 12.53 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.3454 g Subst.: 0.0614 g Fe_2O_3 . — 0.3336 g Subst.: 10.48 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1515 g Subst.: 0.2633 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3(\text{NH}_4)_3, \text{H}_2\text{O}^{1)}$ (452.1).

Ber. Fe 12.36, NH_4 11.97, C 47.78, H 5.80.

Gef. » 12.51, 12.44, » 11.82, 11.33, » 47.40, » 6.22.

3. Natriumsalz, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 7.8 g Brenzcatechin in 20 g Wasser, fügt eine Lösung von 9.6 g festem Ätznatron in 12 g Wasser hinzu und hierauf eine Lösung von 4.4 g Ferriacetat in 12 g Wasser. Aus dieser Lösung krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz der Brenzcatechinferrisäure. Man wäscht es mit Alkohol. Es bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sechseckige Säulen vom Querschnitt eines symmetrischen, flachen Sechsecks; die Säulen sind von Pyramiden mit abgeschnittenen Spitzen begrenzt. Einzelne Kryställchen sind unter dem Mikroskop blaßrot, in

¹⁾ Es ist möglich, daß das Ammoniumsalz wie das Kaliumsalz 2 Mol. Wasser enthält, nur daß die analysierte Probe etwas verwittert war.

dickerer Schicht sind sie tiefrot. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch: ebenso ist es in Alkohol löslich.

0.3606 g Sbst.: 0.0468 g Fe_2O_3 , 0.1238 g Na_2SO_4 . — 0.2007 g Sbst.: 0.2564 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (629.3). Ber. Fe 8.88, Na 10.99, C 34.32, H 5.12.

Gef. » 9.08, » 11.13, » 34.84, » 5.41.

Tübingen, 4. Januar 1912.

19. K. Fries und W. Pfaffendorf: Cumarandion, das Sauerstoff-Isologe des Isatins.

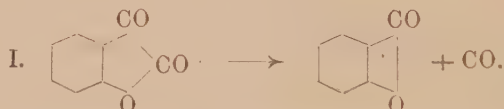
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1912.)

Vor einiger Zeit haben wir des Cumarandions (I) Erwähnung getan¹⁾, das aus 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentoxyd entsteht²⁾.

Es zeigte sich später, daß die Umwandlung der Säure in ihr Lacton auch bei der Destillation im Vakuum erfolgt. Cumarandion läßt sich so bequem in größeren Mengen bereiten.

Erhitzt man die Diketo-Verbindung bei gewöhnlichem Druck auf etwa 220°, dann wird sie glatt in Kohlenoxyd und Salicylid gespalten, das sofort Polymerisation erleidet:



Bereits beim Lagern des Lactons an der Luft findet unter Wasseraufnahme Rückbildung der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure (57°) oder ihres Monohydrats (43°) statt. In ähnlicher Weise entsteht beim Kochen mit Äthylalkohol der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure-äthylester.

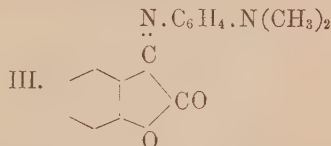
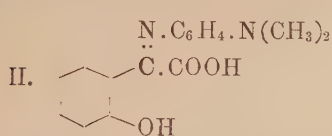
Die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Cumarandion führt nicht zum Cumaro-phenazin³⁾, unter Wasseraufnahme und Ring-

¹⁾ B. 43, 218 [1910], Anmerkung. Wir haben damals angedeutet, daß die Eigenschaften des von uns erhaltenen Cumarandions sich mit denen der von R. Stoermer (B. 42, 199 [1909]) unter dem gleichen Namen beschriebenen Verbindung nicht deckten. Diese Unstimmigkeit hat inzwischen ihre Erklärung gefunden (vergl. die nachfolgende Mitteilung von R. Stoermer).

²⁾ Methylhomologe sind auf ähnliche Weise bereits früher dargestellt worden. K. Fries, B. 42, 235 [1909].

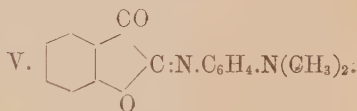
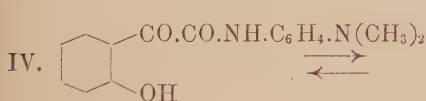
öffnung erhält man vielmehr das von der Ketonsäure sich herleitende α -Oxy- β -[2-oxy-phenyl]-chinoxalin¹⁾.

Auch bei der Umsetzung des Diketons mit Anilin oder *p*-Dimethyl-amido-anilin entstehen keine Abkömmlinge des Lactons, sondern solche der Säure; mit der zuletzt genannten Base das Anil II.



Neigung zur Lactonbildung (III) scheint bei diesen Anilen nicht mehr zu bestehen, sie ließ sich auf keine Weise bewirken. Das ist um so merkwürdiger, als sich das Phenylhydrazon der Ketonsäure unter Wasserabspaltung sehr leicht zum Ring schließt²⁾.

Durch das Ausbleiben der Lactonbildung ist das Anil II auch scharf von dem ihm isomeren Säureanilid IV unterschieden, das durch Spaltung des dem Anil III isomeren Cumarandion-2-[*p*-dimethyl-amido-anils]³⁾ V mit Alkali entsteht, aber so leicht wieder Ringschluß erleidet, daß sich bisher nicht die freie Oxyverbindung, sondern nur ihre Benzoylverbindung rein abscheiden ließ.



Bei der Bromierung des Cumarandions findet auch Aufspaltung des Lactonringes statt, man erhält die früher bereits auf anderem Wege dargestellte 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoyl-ameisensäure⁴⁾. Diese Säure schließt sich nicht mehr zum Lacton, wenigstens nicht unter den Bedingungen, unter denen es die bromfreie Säure leicht tut.

Als Abkömmlinge des Cumarandions sind noch das 2.1'-Dichlor- und das 2.2'-Dibrom-cumaranon beschrieben. Dieses geht unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure in das Lacton und letzteres weiter in Salicylsäure über; mit *o*-Phenylendiamin setzt es sich unter Bildung von Cumarophenazin um.

¹⁾ B. 34, 2294 [1901].

²⁾ Das entspricht den von Auwers und Apitz gemachten Angaben über das Phenylhydrazon der 5-Methyl-2-oxy-benzoyl-ameisensäure, A. 381, 271 [1911].

³⁾ Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911]. Bei der Bezifferung benutzen wir jetzt das im Register dieser Berichte gebrauchte Schema, B. 43, 3757 [1910].

⁴⁾ O. Fries und Moskopp, A. 372, 199 [1910].

Experimentelles.

Cumaran-dion (I).

1. 1 Tl. *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure wird in 30 Tln. Benzin gelöst und mit einem Überschuß von Phosphorpentoxyd etwa 15 Minuten gekocht. Die aus der abfiltrierten Lösung sich ausscheidenden Kristalle des Lactons werden zur Reinigung nochmals aus wenig Benzol oder aus wasserfreiem Eisessig umkristallisiert. Man erhält große, gelbe, prismatische Tafeln, die bei 134° schmelzen.

2. *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure wird im Vakuum bei etwa 20 mm Druck destilliert. Es geht zuerst Wasser über, dann ein gelbes Öl, das bald erstarrt. Bei nochmaliger Destillation siedet es unter 17 mm Druck konstant bei 142°; das Destillat besteht aus reinem Cumaran-dion vom Schmp. 134°.

Das Lacton ist in Benzin ziemlich schwer löslich, leichter in Benzol und in Eisessig, leicht in Äther und Aceton.

0.1617 g Sbst. (nach 1): 0.3845 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.2119 g Sbst. (nach 2): 0.5042 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₈H₄O₃. Ber. C 64.85, H 2.72.
Gef. » 64.85, 64.89, » 2.94, 2.82.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Diketocumaran mit gelbroter Farbe, auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht die *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure. Läßt man die Schwefelsäurelösung längere Zeit stehen, dann entweicht Kohlenoxyd, und sie wird allmählich farblos. Auf Wasserzusatz fällt jetzt Salicylsäure aus.

Cumaran-dion nimmt außerordentlich leicht, schon aus der Luft. Wasser auf unter Rückbildung der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure; Alkalien und Säuren beschleunigen den Vorgang.

Erhitzt man die Diketoverbindung bei Atmosphärendruck auf etwa 220°, so spaltet sie Kohlenoxyd ab. Es hinterbleibt eine rubinrote, glasige Masse, die in Alkohol, Eisessig, Benzin und in Aceton kaum löslich ist, etwas mehr in Benzol, leicht in Chloroform. Aus der Lösung in Chloroform wird durch Eisessig oder Alkohol ein rosafarbenes, amorphes Produkt gefällt, das gegen 150° sintert, bei etwa 200° klar und zähflüssig, bei 240° dünnflüssig wird. Der Schmelzfluß erstarrt wieder zu einem roten Glase.

0.0540 g Sbst.: 0.1382 g CO₂, 0.0181 g H₂O.

C₇H₄O₂. Ber. C 69.98, H 3.35.
Gef. » 69.80, » 3.75.

Kocht man die amorphe Verbindung einige Zeit mit alkoholischem Alkali, so geht sie in Lösung unter Bildung von Salicylsäure. Es handelt sich also offenbar um ein polymeres Salicylid, das aber

mit keinem der bisher beschriebenen übereinstimmt. Molekulargewichtsbestimmungen, in Chloroformlösung nach der Siedemethode ausgeführt, gaben wechselnde Werte; die Lösung ist kolloidal.

o-Oxybenzoyl-ameisensäure-äthylester. Dieser Ester bildet sich leicht aus Cumarandion durch etwa 5 Minuten langes Kochen mit absolutem Alkohol. Auf Wasserzusatz scheidet er sich ab. Man reinigt ihn, indem man seine ätherische Lösung mehrmals mit Wasser ausschüttelt, dann trocknet und den Äther abdestilliert.

Es hinterbleibt eine gelbe, klare, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt. Bei 15° schmilzt der Ester wieder.

0.1914 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.83, H 5.19.

Gef. » 61.66, » 5.14.

Der Ester ist auch im Vakuum bei 15 mm nicht unzersetzt destillierbar. Er spaltet Alkohol ab und liefert das Cumarandion zurück. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit bräunlich-gelber Farbe unverändert löslich. Er gibt die Indopheninreaktion.

Cumarandion-3-phenylhydrazon.

Kocht man die Eisessiglösung des Cumarandions 1 Minute mit der für die Bildung eines Monohydrazons berechneten Menge Phenylhydrazin und läßt dann erkalten, so scheiden sich gelbe, glänzende, schuppenförmige Krystalle aus, in denen das oben benannte Hydrazon vorliegt. Es schmilzt bei 185° und läßt sich aus Eisessig, Alkohol oder Benzol bequem umkrystallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit braunroter Farbe.

0.1243 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 18.7 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.79.

Gef. » 70.19, » 4.43, » 11.99.

Von kaltem, wäßrigen Alkali wird das Hydrazon kaum angegriffen. Warmes, alkoholisches Alkali löst es dagegen leicht auf, und auf Wasserzusatz tritt keine Fällung mehr ein. Das Lacton ist zur Säure gespalten worden, und beim Neutralisieren erhält man das

Phenylhydrazon der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure.

Die Verbindung erhält man unmittelbar aus der *Oxybenzoyl-ameisensäure*, wenn man diese in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin kurz aufkocht. Sie krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol in hellgelben Nadelchen und schmilzt bei 148° unter Zersetzung. In Alkohol und in Eisessig ist sie sehr leicht löslich, schwerer in Wasser, schwer in Benzol und in Benzin.

0.1203 g Sbst.: 0.2892 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. C 65.58, H 4.72.

Gef. » 65.56, » 4.89.

Das Hydrazon der Ketonsäure geht leicht in das des Lactons über, z. B. wenn man seine Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure kurz aufkocht.

Anil der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure.

Werden gleiche Teile Cumarandion und Anilin in Benzol-, Eisessig- oder Alkohollösung etwa 2 Minuten gekocht, dann tritt Anilbildung ein, gleichzeitig wird der Lactonring durch Aufnahme von Wasser aufgespalten; man erhält also einen Abkömmling der Oxysäure. Das Anil krystallisiert aus Alkohol oder aus Benzin in hellgelb gefärbten Tafeln, es schmilzt bei 102°. In verdünnter Sodalauge ist es glatt löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit goldgelber Farbe auf.

0.4314 g Sbst.: 23.5 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. N 5.82. Gef. N 6.05.

Es gelang nicht, aus dem Anil der Oxybenzoyl-ameisensäure, sowie aus dem Phenylhydrazon durch Wasserabspaltung einen Abkömmling des Cumarandions zu erhalten, auch nicht mit Phosphorperoxyd in indifferenten Lösungsmitteln oder durch Destillation im Vakuum. Die mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure dargestellte Acetylverbindung schmilzt bei 138°.

o-Oxybenzoyl-ameisensäure-[*p*-dimethylamido-anil] (II).

Heiße, benzolische Lösungen äquimolekularer Mengen Cumarandion und *p*-Amido-dimethylanilin werden zusammengegossen. Es tritt stürmische Reaktion ein, die man durch mehrmaliges Aufkochen zu Ende führt. Beim Erkalten scheidet sich das Anil aus. Zur Reinigung wäscht man mehrmals mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält so prächtige, tiefrote, metallisch glänzende Nadeln, die bei 153° schmelzen, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

0.2894 g Sbst.: 0.7136 g CO₂, 0.1468 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃N₂. Ber. C 67.56, H 5.67.

Gef. » 67.25, » 5.68.

Die Dimethylamido-anilcarbonsäure bildet, mit wenig verdünnter Natronlauge behandelt, ein Mononatriumsalz. Ein in Prismen krystallisierendes Monochlorhydrat erhält man, wenn man zur Eisessiglösung des Anils wenig konzentrierte Salzsäure gibt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Natriumsalz und das Monochlorhydrat gelb sind, wie das einfache Anil; die innerhalb des Moleküls stattfindende Salzbildung ist hier aufgehoben.

Im Gegensatz zum einfachen Anil ist die Dimethylamidoverbindung in kalter Sodalösung ($\frac{2}{1}$ -n.) kaum löslich; erst beim Kochen löst sie sich merklich. Aus der hellgelben Lösung fällt beim Erkalten das rote Anil wieder aus.

Verdünnte, mineralische Säuren spalten bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze rasch, in primäre Base und Keton-säure.

Phenylhydrazin verdrängt den Rest des *p*-Amido-dimethylanilins, es entsteht das oben beschriebene Hydrazon der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure. Ähnlich wirkt auch *o*-Phenylendiamin, man erhält das Chinoxalin der Säure.

Ebensowenig wie das vorher beschriebene einfache Anil, ließ sich die Dimethylamidoverbindung in das zugehörige Lacton überführen.

Benzoat des *o*-Oxybenzoyl-ameisensäurel-*[p*-dimethylamido-anilids] (IV).

Cumarandion-2-*[p*-dimethylamido-anil] (V) wird in etwa der fünffachen Menge Alkohol fein verteilt und dann durch Zusatz von Natronlauge in der Siedehitze in Lösung gebracht. Neutralisiert man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in der Kälte, dann entsteht ein hellgelber Niederschlag, offenbar das Anilid IV. Auf weiteren Zusatz von Essigsäure löst es sich wieder auf, und nach einiger Zeit scheidet sich dann die ursprüngliche Verbindung aus.

Das freie Anilid rein darzustellen gelang nicht. Es verharzt merkwürdigerweise sehr leicht. Durch Schütteln der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ließ sich aber das gut charakterisierte Benzoat gewinnen.

Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit etwas Alkohol verrieben, bis es krystallinisch geworden ist, und dann aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Rote, derbe Prismen vom Schmp. 138°, leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. Die Substanz verbrennt auch im Sauerstoffstrom nur sehr schwer, richtige Kohlenstoffwerte ergab die Verbrennung auf nassem Wege.

0.1432 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4370 g CO₂. — 0.1166 g Sbst.: 0.3074 g CO₂. — 0.1706 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 344 mm).

C₂₃H₂₀O₄N₂. Ber. C 71.09, H 5.19, N 7.23.
Gef. » 66.52, 71.37, 71.90, » 5.23, » 7.42.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure wird die ursprüngliche Verbindung (V) zurückerhalten.

3.5-Dibrom-2-oxy-benzoyl-ameisensäure.

Die Säure ist bereits von Fries und Moskopp beschrieben worden, die sie aus Dibrom-isonitroso-cumaranon durch hydrolytische Spaltung erhielten. Einfacher läßt sie sich durch Bromierung des Cumarandions in Eisessiglösung mit einem Überschuß von Brom

gewinnen. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, dunstet dann das Lösungsmittel ab und reinigt die zurückbleibende Dibromsäure durch Lösen in Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure. Man erhält so das Monohydrat der Dibrom-oxy-benzoyl-ameisensäure, dessen Bestehen früher übersehen und bezweifelt wurde. Es krystallisiert in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die unscharf gegen 100° schmelzen.

0.1336 g Sbst.: 0.1493 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O_4, H_2O$. Ber. Br 46.77. Gef. Br 47.56.

Während die bromfreie Ketonsäure begierig aus der Luft Wasser aufnimmt unter Bildung des Monohydrats, gibt das Hydrat der Dibromverbindung umgekehrt beim längeren Lagern an der Luft einen großen Teil des gebundenen Wassers ab. Im Chlorcalcium-Exsiccator verliert sie es vollständig, es hinterbleibt die früher eingehend beschriebene wasserfreie Säure, deren Zersetzungspunkt 6° höher gefunden wurde, wie angegeben, nämlich bei 148°.

Neigung zur Lactonbildung besitzt die Dibromsäure scheinbar nicht mehr, wenigstens versagen bei ihr die Methoden, die bei der nichtsubstituierten Säure leicht den Ringschluß bewirken.

2-Brom-cumaranon.

1 g Cumaranon¹⁾ wird bei gewöhnlicher Temperatur in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 20 ccm) gelöst und zu dieser Lösung unter Eiskühlung auf einmal 1.25 g Brom gefügt. Nach ca. 3 Minuten wird in eine flache Schale gegossen und der Tetrachlorkohlenstoff, ohne zu erwärmen, möglichst rasch verjagt. Den krystallinischen Rückstand wäscht man mehrmals mit Wasser, trocknet dann gut und krystallisiert aus Petroläther um. Stets werden zweierlei Krystalle neben einander erhalten, zur Hauptsache derbe Prismen und in geringerer Menge Nadeln. Diese färben sich bei mehrtägigem Stehen braun, und die beiden Stoffe lassen sich dann leicht mechanisch trennen. Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist schwieriger und verlustreich. In den derben prismatischen Krystallen liegt das Monobrom-cumaranon vor, das zur Reinigung nochmals aus Petroläther umkrystallisiert wird. Die Krystalle der reinen Verbindung dürfen sich auch nach mehrtägigem Stehen an der Luft nicht bräunen. Schmp. 87°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Benzin und Petroläther, leicht löslich.

¹⁾ Zu unseren früheren Angaben über die Darstellung von Cumaranon (B. 43, 214 [1910]) haben wir zu bemerken, daß bei der Umwandlung des Phenolchloracetats in *o*- und *p*-Oxy-chloracetophenon, die *ortho*-Verbindung meist nur in einer Ausbeute von 35% der Theorie erhalten wird.

0.2668 g Sbst.: 0.2344 g AgBr.

$C_8H_5O_2Br$. Ber. Br 37.54. Gef. Br 37.39.

Das Halogen im Brom-cumaranon ist leicht austauschbar, mit Silbersalzen erfolgt augenblicklich Abscheidung von Bromsilber.

Die neben den Prismen der Monobromverbindung entstehenden Nadeln erwiesen sich als 2.2'-Dibrom-cumaranon, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmp. 142° zeigte. Weshalb die Nadeln sich bei längerem Stehen braun färben, ließ sich nicht ermitteln; der reinen Dibromverbindung kommt diese Eigenschaft nicht zu.

2.2'-Dibrom-cumaranon.

Cumaranon wird in 10 Tln. Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 2.7 Tln. Brom 3 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels krystallisiert man aus Methylalkohol um. Schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 142° , in Benzol, Eisessig und Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzin.

0.2029 g Sbst.: 0.2605 g AgBr.

$C_8H_4O_2Br_2$. Ber. Br 54.78. Gef. Br 54.64.

Von verdünnter Natronlauge wird die Dibromverbindung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Zersetzung gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit braungelber Farbe auf. Beim schwachen Anwärmen der Lösung entweicht Bromwasserstoff, es entsteht zuerst Cumarandion später, indem die Lösung nahezu farblos wird, bromhaltige Salicylsäure. Das Cumarandion ist leicht an der Indopheninreaktion zu erkennen, auch läßt sich 2-Oxy-benzoylameisensäure nachweisen, wenn man die Schwefelsäurelösung auf Eis gießt und dann ausäthert.

Erhitzt man die Eisessig- oder Alkohollösung des Dibrom-cumaranons mit *o*-Phenylendiamin, dann tritt rasch Reaktion ein unter Bildung des Cumarophenazins.

2.2'-Dichlor-cumaranon.

Eine Lösung von 1 Tl. Cumaranon in 4 Tln. Eisessig wird kalt mit Chlor gesättigt und 3 Stunden verschlossen stehen gelassen. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Petroläther. Man erhält weiße prismatische Krystalle, die bei 70° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, ist die Dichlorverbindung leicht löslich.

0.2200 g Sbst.: 0.3090 g AgCl.

$C_8H_4O_2Cl_2$. Ber. Cl 34.95. Gef. Cl 34.73.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Gegen *o*-Phenylendiamin verhält sich Dichlor-cumaranon, wie die Dibromverbindung, es entsteht Cumarophenazin, die Reaktion tritt aber langsamer ein.

**20. R. Stoermer: Berichtigung zu meiner Arbeit:
»Über das Analogon des Isatins in der Cumaron-Reihe,
das Cumarandion«¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Januar 1912.)

Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung der HHrn. Fries und Pfaffendorf, die mir der erstere freundlichst zugesandt hat, sehe ich mich veranlaßt, schon jetzt einen Irrtum zu berichtigen, der mir und meinem damaligen Mitarbeiter H. Mielck unterlaufen ist. Mielck erhielt bei der Oxydation des damals noch als Leukoverbindung angesprochenen Oxindigos mittels Chromsäure eine Substanz vom Schmp. 178°, die ihren Eigenschaften und ihrer Analyse nach für das Hydrat des Oxybenzoyl-ameisensäurelactons gehalten werden mußte, wengleich der hohe Schmelzpunkt für ein solches Hydrat auffällig war²⁾. Weitere Untersuchungen des nur sehr mühsam zugänglichen Körpers mit Hrn. C. Brachmann³⁾ haben nun ergeben, daß die damals erhaltene Substanz stickstoffhaltig ist und sich schon vor der Behandlung mit Chromsäure aus dem *aci*-Nitrocumaranon bildet. Dadurch wurde natürlich die Annahme, es liege ein Hydrat des Cumarandions vor, hinfällig, und eine Reihe sehr sorgfältiger Analysen ergaben nun dafür mit Annäherung die Formel $C_{10}H_7O_4N$.

0.1044 g Sbst.: 0.2270 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.1220 g Sbst.: 0.2642 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 0.4075 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 5.8 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1034 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 756 mm)⁴⁾.

¹⁾ B. **42**, 199 [1009].

²⁾ Auch Hr. Fries wies brieflich darauf hin.

³⁾ Dissertation, Rostock 1911: Über die Umwandlungen des *aci*-Nitrocumaranons usw., S. 69 ff.

⁴⁾ Mielck fand $C = 57.97$, $H = 3.52$, Zahlen, die von den für $C_{10}H_7O_4N$ berechneten nicht allzuweit abweichen; für das Lactonhydrat war berechnet $C = 57.83$, $H = 3.61$.

C₁₀H₇O₄N. Ber. C 58.53,

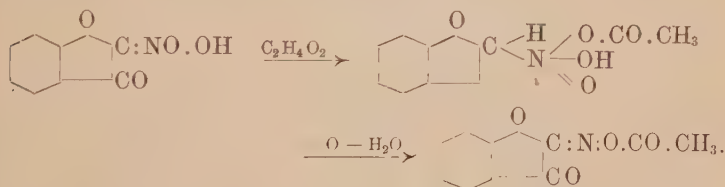
H 3.4,

N 6.83.

Gef. » 59.30, 59.06, 59.27, » 3.85, 3.80, 3.73, » 6.74, 6.83.

Auf eine solche Formel paßt der Acetylcumaranon, und in der Tat zeigte sich diese Verbindung, die schon von meinem Schüler Halberkann¹⁾ dargestellt war, völlig mit der neuen identisch. Der Schmelzpunkt lag nach Halberkann bei 177°, während Brachmann 178° fand; eine Mischprobe beider gab keine Depression, und auch sonst stimmten Eigenschaften, wie Krystallform, Gasentwicklung beim Schmelzen usw. durchaus überein.

Eine Erklärung für diese seltsame Bildungsweise bietet sich in dem Umstand, daß das freie *aci*-Nitro-cumaranon, wie Hr. Brachmann fand, in gewissen Lösungsmitteln eine Selbstzersetzung erleidet, unter deren Produkten sich auch das Oximido-cumaranon befindet, das seine Bildung offenbar der reduzierenden Wirkung abgespaltener salpetriger Säure verdankt. Da nun die Bildung des Acetyl-oximido-cumaranons stets schon bei der Zersetzung des *aci*-Salzes durch Essigsäure vor sich geht, so kann angenommen werden, daß sich diese Säure zunächst an die freie *aci*-Verbindung anlagert und das Anlageprodukt der Reduktion verfällt:



Im übrigen möchte ich auf die demnächst an anderer Stelle erscheinende zusammenfassende Arbeit über das Nitro-cumaron verweisen.

Wirklich verständlich wird durch die Aufklärung der Konstitution des fraglichen Körpers jetzt erst die von Mielck richtig beobachtete Tatsache, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf sein »Lacton« sich das Halberkannsche Cumarandion-dioxim bildet.

Rostock, Januar 1912.

¹⁾ Diss. Rostock 1908, S. 51.

21. Wilhelm Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. Januar 1911.)

Gelegentlich meiner im 16. Heft des 44. Jahrganges dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlichten Arbeit »Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiamin-Lösungen« habe ich in der Einleitung kurz auf die Arbeiten hingewiesen, die sich mit der Zusammensetzung der in der sogenannten Schweizerschen Lösung sich bildenden Kupfer-Ammoniak-Base beschäftigt haben.

Ich erwähnte, daß Bonsdorf, Bouzat, sowie Dawson und Mac Crae durch Anwendung physiko-chemischer Methoden ermittelt hätten, daß die betreffende Verbindung auf ein Kupferatom zwei Ammoniakmoleküle enthielte, also nach der Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ zusammengesetzt sei.

Infolge eines Versehens hatte ich leider vergessen, die neueren wichtigen Arbeiten von Hantzsch und Robertson²⁾ über jenen Gegenstand zu zitieren.

Hantzsch und Robertson haben im Gegensatz zu den genannten Autoren durch Anwendung der Hantzschen optischen Methode³⁾ festgestellt, daß der betreffenden Kupferammoniakbase die Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ zukommt, indem vier Moleküle Ammoniak sich mit einem Molekül Kupferhydrat zu der komplexen Base vereinigen.

Zu der gleichen Anschauung ist inzwischen auch Dawson⁴⁾ gelangt.

An das nach den Untersuchungen von Hantzsch und Robertson gemäß der Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ zusammengesetzte Cupri-Ammoniak-Hydroxyd schließt sich das neuerdings von mir dargestellte und in der oben zitierten Arbeit beschriebene Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{OH})_2$, in seiner Zusammensetzung an. Die beiden Basen sind insofern analog, als die vier Ammoniakmoleküle der ersteren in der zweiten durch zwei Moleküle des zweiwertigen Äthylendiamins ersetzt sind; sie unterscheiden sich aber dadurch, daß die Kupferammoniakbase nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak zu existieren vermag, während das Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd auch für sich in wäßriger Lösung beständig ist.

¹⁾ B. **44**, 3319 [1911].

²⁾ B. **41**, 4238 [1908]; **42**, 2135 [1909].

³⁾ B. **41**, 1216 [1908].

⁴⁾ B. **42**, 720 [1909]; Ph. Ch. **69**, 110.

22. Jul. Obermiller: Eine letzte Erwiderung an Hrn. Holleman bezüglich meiner Priorität.

(Eingegangen am 27. Dezember 1911.)

Gegen meine kürzlich erfolgte Reklamation¹⁾ betreffs der Priorität meiner Darlegungen über das Problem der Benzol-Substitution wendet sich Hr. Holleman²⁾ und sucht zu beweisen, daß seine Anschauungen hierüber wesentlich von den meinigen abweichen. In den prinzipiell wichtigen Punkten kann ich ihm dies jedoch nicht zugeben. Auf alle die kleinen Einzelheiten seines Beweisversuches, die zum Teil stark von dem eigentlichen Thema der Prioritätsfrage abweichen, kann ich mich hier nicht einlassen. Das Folgende dürfte aber doch zur Genüge erkennen lassen, daß die von ihm durchweg beanspruchte Originalität ihm höchstens in untergeordneten Einzelheiten zuerkannt werden könnte. Im übrigen verweise ich nochmals auf die in meiner obigen Reklamation, sowie etwas früher³⁾ gemachten Ausführungen.

Fürs erste ist zuzugeben, daß Hr. Holleman in sehr dankenswerter Weise bemüht gewesen ist, eine in dieser Vollständigkeit vorher nicht vorhanden gewesene Zusammenstellung der von ihm und anderen beobachteten Orientierungseinzelheiten zu geben⁴⁾. Ich jedoch hatte bereits vor ihm eine immerhin recht große Anzahl von besonders charakteristischen Fällen dieser Art in einer Monographie⁵⁾ vereinigt, die eine Zusammenfassung von früheren Publikationen von mir darstellte. Es war mir dort gelungen, gewisse Gesetzmäßigkeiten der Substitution festzulegen, mit deren Hilfe ich auch bei komplizierteren Benzolderivaten den Ort der größten Reaktionsfähigkeit mit einiger Sicherheit voraussagen konnte. Hr. Holleman, der nachher im großen und ganzen auf dasselbe hinauskam, betonte dabei aber ausdrücklich (S. 475), »daß es bis jetzt nicht gelungen sei vorauszusagen, wohin ein anwesender Substituent einen zweiten dirigieren wird.« Im Gegensatz zu ihm hatte ich zwar keine schärfere Unterscheidung zwischen einer *ortho*- und einer *para*-Orientierung gemacht, dafür jedoch mit einem gewissen Erfolge festzulegen versucht, welche allgemeineren Reaktionsbedingungen eine Begünstigung bzw. eine Zurückdrängung der *ortho*-Substitution hervorzurufen vermögen (S. 87).

Die *ortho*- und *para*-Orientierung habe ich als das Resultat des Vorwaltens eines reaktionsbegünstigenden Einflusses, die *meta*-Orientierung als dasjenige eines hemmenden Einflusses erklärt, welch letzteren ich dann auf sogenannte sterische Hinderung zurückführen zu dürfen glaubte. Da diese von mir angenommenen Beziehungen zwischen *meta*-Orientierung und sterischer Hinderung von Hrn. Holleman wiederholt jetzt als das Resultat eines Zirkelschlusses bezeichnet worden sind, so kann ich immer nur auf meine Monographie verweisen, wo ich die Anschauung, daß die hemmenden Einflüsse als

¹⁾ B. 44, 3179 [1911]. ²⁾ B. 44, 3556 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 82, 462 [1910].

⁴⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910.

⁵⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909.

die direkte Ursache der *meta*-Orientierung zu betrachten sind, jedenfalls vollkommen entwickelt hatte, ehe ich den Grund für diese Hemmungen in sterischer Hinderung gesucht habe.

Hr. Holleman, der im Gegensatze zu mir von der an sich keineswegs originellen Voraussetzung ausgeht, daß jeder Substitution eine echte Addition vorausgeht, führt die *ortho*- und *para*-Orientierung dann in ähnlicher Weise auf einen beschleunigenden Einfluß auf die Addition, die *meta*-Orientierung auf einen verzögernden solchen Einfluß zurück. Er betont jetzt, daß diese Behandlungsweise des Problems »wesentlich« von der meinigen abweiche, weil er dabei »unscharfe« Begriffe, wie sterische Hinderung, vermieden habe und dafür den »scharf definierten Begriff der Substitutionsgeschwindigkeit« eingeführt habe. — Diesen Einwurf hätte er sich leicht sparen können, wenn er meine Ausführungen vorher etwas genauer sich angesehen hätte. Es würde ihm dabei aufgefallen sein, daß gerade ich zuerst die ganze Behandlung der Orientierungsfrage von dem Unterschiede in der Geschwindigkeit überhaupt abhängig gemacht habe, mit der die einzelnen Substitutionen erfolgen.

Ganz unverständlich war mir vollends seine Behauptung, daß ich eine »entschiedene Änderung meines Standpunktes zugunsten seiner Anschauungen« vollzogen habe, da bei mir jetzt »keine Rede mehr davon sei, daß die *ortho*- und *para*-Orientierungen auf ganz andere Weiss zustande kommen, als die *meta*-Orientierungen«. — Ich stehe nach wie vor auf dem Standpunkte, daß diese andere Weise das Dominieren eines anderen Einflusses ist, und ich dünkte, daß doch auch nach der Hollemanschen Auffassung die *meta*-Orientierung das Resultat eines solch anderen Einflusses als die *ortho*- und *para*-Orientierung ist.

Was den bereits erwähnten Vorwurf anbetrifft, daß ich mit der sterischen Hinderung einen unscharfen Begriff¹⁾ in die Behandlung der Frage hineingebracht habe, so kann ich diesen Vorwurf ruhig auf mir sitzen lassen. Hat doch auch Hr. Holleman u. a. besonders in dieser Frage theoretische Spekulationen etwa über den Mechanismus und das Zustandekommen einer Substitution sich gestattet, ohne dabei zu allgemein befriedigenden Resultaten gelangt zu sein, wie ich es schon einmal dargelegt habe.

Theoretische Spekulationen will er mir eben anscheinend durchweg wehren. So meinte er weiter, daß man mit meiner Annahme, nach welcher sämtliche Substituenten sowohl einen reaktionsbegünstigenden, wie auch einen reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen, »jeden Anhaltspunkt verloren habe und zur reinsten Willkür in der Erklärung der Erscheinungen gekommen sei«. Es wäre mir recht interessant gewesen zu erfahren, wie er es sich denn zu erklären weiß, daß die Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit von Kernwasserstoffen im allgemeinen herabzusetzen, diejenige eines kernsubstituierten Halogens aber zu steigern vermag, und daß die Reaktionsfähigkeit eines solch letzteren bei dem Chlor-dinitro- ψ -cumol von Nietzki und

¹⁾ Die anderen von ihm dort noch angeführten »unscharfen« Begriffe sind in meinen Ausführungen jedenfalls nicht zu finden.

Schneider¹⁾ z. B. durch die sogar nach seiner Auffassung reaktionsbegünstigenden Methyle wieder vernichtet ist, ebenso wie auch die Bildung von Rosanilinen nach Nölting²⁾ durch den Eintritt von ein bis zwei *meta*-ständigen Alkylen in das Anilin anscheinend unmöglich gemacht wird.

Zur Beurteilung der Hollemanschen Ausführungen sei hier noch ein Beispiel gebracht. Er sagt, ob eine Gruppe platzversperrend wirken kann, hänge nach mir nur von ihrer Größe ab. Es sei aber nicht schwer zu sagen, daß man mit dieser Hypothese sofort in Schwierigkeiten komme, wenn man z. B. »finden wolle, welche Substituenten *ortho*-*para*-substituierend (= orientierend?), und welche *meta*-substituierend wirken. Die Nitrogruppe z. B. dirigiere nach *meta*, das viel schwerere Brom und Jod nach *para*-*ortho*«. Nun mit eben diesem Beispiele hatte gerade ich darauf verwiesen³⁾, daß diese wohl auf Victor Meyer zurückzuführende Ansicht (!) unmöglich richtig sein könne. Im übrigen ist es mir niemals eingefallen zu behaupten, aus dem Atom- bzw. Gruppengewicht eines Substituenten direkt seine Orientierungsart ableiten zu können; auch glaube ich füglich bezweifeln zu dürfen, daß Hrn. Holleman eine solche Voraussage von vornherein möglich ist.

Basel. Universitätslaboratorium.

23. M. Nierenstein: *m*-Carboäthoxy-benzoesäure. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 22. Dezember 1911.)

Vor einiger Zeit habe ich mit Hrn. K. C. R. Daniel⁴⁾ über diese Verbindung berichtet und eine theoretische Zusammensetzung von $C = 52.17$ und $H = 4.34$ angegeben, während $C_{10}H_{10}O_5$ $C = 57.12$ und $H = 4.80$ verlangt. Ich habe auf Grund der Berechnung der Analyse, die am 5. 5. 1909 ausgeführt wurde, als gefunden $C = 52.04$ und $H = 4.19$ publiziert. Bei Nachrechnung dieser Analyse: 0.1972 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.0882 g H_2O finde ich $C = 57.15$, $H = 4.97$. Eine neue Analyse des Präparates gab: 0.2063 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.0934 g H_2O , was $C = 57.13$, $H = 5.02$ entspricht. Wie sehr auch dieser peinliche Irrtum zu bedauern ist, so hoffe ich doch, daß ich denselben durch diese Publikation aufgeklärt habe.

Bristol, 20. Dezember 1911. Biochemisches Universitätslaboratorium.

1) B. 27, 1428 [1894].

2) Vergl. Kehrman, B. 23, 136 [1890].

3) J. pr. [2] 75, 6 [1907]. Mein Buch S. 86.

4) B. 44, 703 [1911].

Besondere Sitzung vom 16. Dezember 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüßt die sehr zahlreich Versammelten und namentlich die Gäste und auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, über welche folgende Liste vorliegt:

Geh. Rat Prof. Dr. E. Beckmann (Leipzig), Prof. Dr. W. Biltz (Clausthal), Prof. Dr. M. Bodenstein (Hannover), R. M. Clavel (Basel), Geh. Rat Prof. Dr. Th. Curtius (Heidelberg), Geh. Rat Prof. Dr. C. Duisberg (Elberfeld), Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler (Karlsruhe), Dr. H. Goldschmidt (Essen), Geh. Rat Prof. Dr. W. Hempel (Dresden), Prof. Dr. A. Kötz (Göttingen), Geh. Rat O. Lehmann (Karlsruhe), Geh. Rat Prof. Dr. M. Planck (Berlin), Prof. Dr. O. Sackur (Breslau), Dr. K. Scheel (Berlin-Wilmersdorf), B. Tepelmann (Braunschweig), Prof. Dr. A. Wohl (Danzig).

Nachdem der Vorsitzende Hrn. Geheimrat Prof. Planck für die Bereitwilligkeit gedankt hat, mit der er den vom Vorstand gewünschten zusammenfassenden Vortrag übernommen hat, erteilt er ihm das Wort zu dem Vortrage:

»Über neuere thermodynamische Theorien«.

Nach Schluß des Vortrags, dem die Versammlung lebhaften Beifall zollt, hält der Vorsitzende an Hrn. Geheimrat Planck etwa folgende Ansprache:

Verehrter Herr Geheimrat!

Den aufrichtigen Dank der Versammlung für Ihren lichtvollen und anregenden Vortrag wollen Sie den lebhaften Beifallskundgebungen Ihrer Zuhörer entnehmen. Meines Amtes ist es, diesem Dank in Worten Ausdruck zu verleihen.

Bei dem zeitigen mächtigen Vordringen der Physik in das Gebiet der Chemie und in deren innerste Grundlagen ist es heute, weit mehr als früher, für den Chemiker eine unerläßliche Pflicht und Notwendigkeit, mit der Schwesterwissenschaft in dauernder Fühlung und stetem Zusammenhang zu bleiben. Bei der gegenwärtigen Sachlage genügt

gelegentliches Lesen von Abhandlungen oder Referaten nicht mehr. Zur Erlangung eines wirklichen Verständnisses sind wir genötigt, auf die Quellen zurückzugehen. Diese sind aber nicht immer leicht zugänglich, auffindbar und erkennbar, und der Weg zu ihnen ist oft weit. Daher bedürfen wir kundiger Führer zu ihnen, namentlich solcher, welche an den neuen Gedanken und Grundlagen selbst schöpferisch mitarbeiten.

Solcher Führer einer sind Sie uns heute gewesen. Wir danken Ihnen nicht nur, daß Sie ein wichtiges und schwieriges Kapitel unserem Verständnis näher gebracht haben, sondern ganz besonders noch dafür, daß Sie dabei aus dem Born und der Fülle Ihrer eigenen wissenschaftlichen Arbeiten geschöpft haben. und uns zugleich, was ja stets besonders reiz- und wehevoll ist, einen Blick in Ihre eigenste geistige Arbeitsstätte haben tun lassen.

Es kommt mir nicht zu, das eben Gehörte hier in seine Einzelteile zu zergliedern. Ich habe vielmehr das Gefühl, das vielleicht noch manche der Anwesenden mit mir teilen, daß es für uns erwünscht ist, soviel Neues erst noch innerlich gründlicher zu verarbeiten. Nehmen Sie aber, verehrter Herr Geheimrat, für die Ihnen durch diesen Vortrag erwachsenen Mühen das befriedigende Bewußtsein mit sich fort, daß wir alle Ihnen für den Zuwachs an Belehrung, Verständnis und Wissen, welchen uns Ihr Vortrag vermittelt hat, stets dankbar verpflichtet bleiben.

Hierauf schließt die Sitzung um 8 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Bannow.

Besondere Sitzung vom 6. Januar 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nach Begrüßung der zahlreich erschienenen Gäste und auswärtigen Mitglieder verliest der Vorsitzende die folgende Liste derselben:

Geh. Rat Prof. Dr. E. Beckmann (Leipzig), Prof. Dr. W. Biltz (Clausthal), Prof. Dr. M. Bodenstein (Hannover), Prof. Dr. J. v. Braun (Breslau), Prof. Cremer (Köln), Geh. Rat Prof. Dr. C. Duisberg (Elberfeld), Geh. Rat Prof. Dr. C. Graebe (Frankfurt a. M.), Privatdoz. Dr. A. Grün (Aussig a. E.), Prof. P. Krüger (Danzig-

Langfuhr), Geh. Rat Prof. Dr. A. Remelé (Eberswalde), Prof. Dr. V. Rothmund (Prag), Prof. Dr. A. Stock (Breslau), Prof. Dr. F. W. Semmler (Breslau), Prof. Dr. R. Willstätter (Zürich).

Nachdem dann der Vorsitzende seiner Genugtuung Ausdruck gegeben, daß heute ein einheimisches Mitglied die Mühe des zusammenfassenden Vortrags übernommen hat, erteilt er Hrn. Geheimrat W. Nernst das Wort zu dem Vortrage:

»Über die thermodynamische Bestimmung der chemischen Affinität«.

Nach Schluß des Vortrags, dem lebhafter Beifall der Versammlung folgt, bittet der Vorsitzende Hrn. Nernst, den so spontan zum Ausdruck gelangten Dank noch mit einigen Worten ergänzen zu dürfen. Dem Redner des heutigen Abends, der ja ein sehr eifriges Mitglied der Chemischen Gesellschaft sei, verdanke diese viele wertvolle, teils Einzelvorträge aus seinen laufenden Arbeiten und Forschungen, teils auch zusammenfassende Vorträge. Seit seiner Berufung vor 7 Jahren in seine gegenwärtige Stellung an der Berliner Universität habe Hr. Nernst sich eifrig bemüht, gewisse Arbeitsgebiete und Forschungszweige, namentlich aus der physikalischen und theoretischen Chemie, die früher in der Chemischen Gesellschaft etwas stiefmütterlich behandelt worden seien, ihrem Repertoire einzufügen, und die Gesellschaft über dieselben auf dem laufenden zu erhalten. Auch der heutige Vortrag, welcher durch die früheren Einzelvorträge des Hrn. Nernst sowie den vor kurzem von Hrn. Planck gehaltenen zusammenfassenden Vortrag so gut vorbereitet gewesen sei, verfolge dieses uns sehr sympathische Ziel. Den Dank dafür wolle er in den Wunsch kleiden, daß Hrn. Nernst auf diesem Gebiete zu seinen hervorragenden bisherigen noch viele neue Erfolge beschieden sein mögen, und er wolle diesem Wunsch die Bitte an Hrn. Nernst beifügen, sein Wohlwollen und seine hochgeschätzte Arbeitskraft auch weiterhin der Chemischen Gesellschaft zu erhalten.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

Sitzung vom 15. Januar 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, HHrn. Prof. Dr. O. Aschan (Helsingfors) und Prof. Dr. A. Wohl (Danzig-Langfuhr), und berichtet darauf von zwei Jubelfeiern, die im begonnenen Jahre im Mitgliederkreise stattgefunden haben.

Unser auswärtiges Mitglied, Hr. C. Engler (Karlsruhe), beging am 5. Januar seinen 70. Geburtstag, zu welchem ihm die Glückwünsche der Gesellschaft durch ein Telegramm übermittelt wurden.

Am 8. Januar feierte unser einheimisches Mitglied, Hr. H. Wichelhaus, ebenfalls seinen 70. Geburtstag. Zur Ehrung des Jubilars veranstaltete die Gesellschaft am 13. Januar ein Festessen. Am Geburtstage selbst wurde seitens des Vorstandes eine von Hrn. C. A. v. Martius verfaßte Adresse überreicht, die folgenden Wortlaut hat:

Hochverehrter Herr Jubilar!

Unter den zahlreichen Freunden und Verehrern, die heute von nah und fern zu Ihnen kommen, um ihnen mit dem Gefühle der Dankbarkeit herzliche Glückwünsche zur Vollendung Ihres siebenzigsten Lebensjahres zum Ausdruck zu bringen, dürfen wir, die Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft, den Anspruch erheben, einen Platz in der ersten Reihe einzunehmen; denn Sie sind Unser! Wir begrüßen in Ihnen nicht nur den Mann, der als einer der ersten und eifrigsten Mitarbeiter an der Begründung unserer Gesellschaft hervorragend beteiligt war, sondern auch in selbstloser, unermüdlicher und erfolgreicher Tätigkeit nahezu fünfzehn Jahre hindurch in dem Ehrenamt als Redakteur unserer »Berichte« und später als Mitglied der Redaktionskommission wesentlich dazu beigetragen hat, die literarische Grundlage zu organisieren, der unsere Gesellschaft ihre Bedeutung in der wissenschaftlichen Welt verdankt.

Aber nicht nur auf diesem Gebiete allein liegen die Verdienste, die Sie sich um die chemische Wissenschaft und ihre Anwendungen auf die Technik erworben haben. Unvergessen sind die Schwierig-

keiten, durch die Sie sich hindurchzuringen hatten, als Sie nach dem Tode von Gustav Magnus im Jahre 1872 vor die Aufgabe gestellt wurden, das Lehramt der Technologie an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu übernehmen und ihm in dem Lehrkörper selbst diejenige Stellung zu sichern, die eine der modernen Entwicklung der deutschen Industrie entsprechende erfolgreiche Wirksamkeit erforderte. Mit einer gewissen Geringschätzung glaubte man damals in manchen Universitätskreisen auf die angewandte Chemie als auf ein den rein wissenschaftlichen Disziplinen nicht ganz ebenbürtiges Lehrfach der Universität herabsehen zu dürfen, und lehnte es ab, die Errichtung eines besonderen technischen Laboratoriums zu befürworten. Unentmutigt gingen Sie trotzdem, nur auf eigene Kraft und eigene Mittel gestützt, an die Lösung dieser Aufgabe, und bald wußten Sie durch die Leistungen der um Ihren Lehrstuhl sich scharenden jungen Chemiker den Beweis für die Bedeutung des von Ihnen vertretenen Lehrfachs zu führen. Der Erfolg dieser Leistungen war die Errichtung eines eigenen Technologischen Institutes, das unter Ihrer Leitung sich schnell entwickelte.

Und nicht den Chemikern allein kam diese fruchtbare Lehrthätigkeit zugute! Auch akademisch vorgebildeten Verwaltungsbeamten und Juristen wurde sie eine Quelle, aus der diese in erfolgreicher Betätigung ihres Berufs reiche Belehrung über eine Reihe von Fragen des praktischen Lebens schöpfen durften.

Neben dieser Wirksamkeit fanden Sie Zeit, als Mitglied des Kaiserlichen Patentamts mehrere Jahre hindurch auch an der Ausbildung unseres deutschen Patentwesens, insbesondere bei der Aufstellung der Normen für die Patentfähigkeit chemischer Verfahren, eifrig mitzuarbeiten.

Der Reichsverwaltung haben Sie in einer Reihe von schwierigen Fragen als Gutachter zur Seite gestanden. Namentlich haben Sie im Auftrage des Reichskanzlers die Zuckerraffinations-Versuchsanstalt eingerichtet und geleitet, in welcher die Ausbeuten der verschiedenen Rohzucker aus Raffinade festgestellt und mit den vorgeschlagenen Prüfungsverfahren verglichen werden konnten.

Eine Aufzählung der Verdienste, die Sie sich um die deutsche Industrie — einerseits durch die aus Ihrem Laboratorium hervorgegangenen, insbesondere für die Technik der organischen Farbstoffe bedeutungsvollen Arbeiten, andererseits als Mitglied der Technischen Deputation des Preußischen Ministeriums für Handel und Gewerbe durch Ihren vermittelnden und ausgleichenden Einfluß bei der Entscheidung über Fragen der Gesetzgebung und der Verwaltungs-

praxis — erworben haben, würde über den Rahmen unserer heutigen Glückwünsche weit hinausgehen.

Möge es Ihnen, hochverehrter Herr Jubilar, beschieden sein, auch in dem neuen Lebensdezennium, in welches Sie heute eintreten, noch lange in gleicher Weise und ebenso tatenfreudig wie gegenwärtig mitzuarbeiten an der Fortentwicklung deutscher chemischer Wissenschaft und Technik!

Berlin, am 8. Januar 1912.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

C. Liebermann,
Präsident.

A. Bannow,
Schriftführer.

F. Mylius,
Schriftführer.

Der »Internationalen Association der Chemischen Gesellschaften«¹⁾ haben sich weiterhin angeschlossen:

Die »Polyteknisk Forenings Kemikergruppe« (Kristiania) und der »Verein Österreichischer Chemiker« (Wien).

Die nächste Tagung des »Conseil de l'Association Internationale des Sociétés Chimiques« wird am Donnerstag, den 11. April 1912 in Berlin beginnen.

In der Zusammensetzung der Kommissionen, welche von der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Vorbereitung dieser Tagung eingesetzt sind (vergl. B. 44, S. 3403), sind folgende Änderungen eingetreten:

- a) für anorganisch-chemische Nomenklatur:
an Stelle von Hrn. G. Tammann ist als Vorsitzender der Kommission Hr. R. Lorenz (Frankfurt a. M.) eingetreten.
- b) für organisch-chemische Nomenklatur:
Es wurden die HHrn. R. Stelzner (Berlin) und J. Thiele (Straßburg) kooptiert.
- c) für Bezeichnungsweise physikalischer Konstanten:
Es wurde Hr. Luther (Dresden) kooptiert.

Von dem Arbeitsausschuß der Richard Abegg-Stiftung ist unter Übersendung der Statuten und Liste der Spender die Nachricht eingegangen, daß die nunmehr abgeschlossene Sammlung von Beiträgen zu dieser Stiftung (vergl. B. 43, S. 1196 [1910]) nach Abzug der Unkosten einen Betrag von Mk. 28740,20 ergeben hat.

¹⁾ Vergl. B. 44, 1191, 1199, 1404, 1981, 2973, 3573 [1911].

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Hatzig, H., Heidelberg;	Wegener, U., Berlin;
Edelstein, Dr., Charlottenburg;	Hayduck, Dr. F., Wilmersdorf;
Titoff, Dr. A., Moskau;	Meyerfeld, Dr. J., Frankfurt a. M.
Schmitz, Dr. A., Düsseldorf;	

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Mascareñas, Dr. Eug., Barcelona;	Hr. Paquin, M., Berlin;
» Traun, O., Hamburg;	» Essers, W., Charlottenburg;
» Raab, Rud., Erlangen;	» Landau, Alex., Zürich;
» Przewalsky, Eug., Moskau;	» Dorsman, J., Leiden;
» Rochter, Dipl.-Ing. C., Lechhausen-Augsburg;	» Schweizer, A., Sidvardja;
» Hofmann, L., München;	» Meyer, Justus, Göttingen;
» Oettingen, W. F. von, Göttingen;	» Benthau, Dr. phil. W., Dillenburg;
» Challenger, Fr., Göttingen;	» Konschin, A., Leipzig;
» Daege, Heinr. M., Ludwigs- hafen a. Rh.;	» Hafiz, A., Leipzig;
» Fuß, Dipl.-Ing. A., Char- lottenburg;	» Retinger, Jul., Leipzig;
» Grün, H., Oberschöneweide b. Berlin;	» Dabelow, M., Leipzig;
» John, H., Steglitz b. Berlin;	» Gajewski, Dr. E., Leipzig;
» Kopetschni, Dr. E., Char- lottenburg;	» Schaefer, Dr. K., Leipzig;
» Witt, Dipl.-Ing. F., Westend b. Berlin;	» Niggemann, H., Leipzig;
» Liebreich, Dr. E., Berlin;	» Christensen, Prof. A., Ko- penhagen;
» Schoeller, Dipl.-Ing. A., Charlottenburg;	» Hene, E., Charlottenburg;
» Allwörden, Dipl.-Ing. Klaus von, Charlottenburg;	» Stecher, Dipl.-Ing. E., Car- lottenburg;
» Konstandacki, A., Char- lottenburg;	» Böhm, Ing.-Chem. P., Wien;
» Bekk, Jul., Charlottenburg;	» Winkler, Ing.-Chem. L., Wien;
» Hess, Dr. med. Leo, Wien;	» Kurtz, P., Tübingen;
» Kolm, cand. med. Rich., Wien;	» Dionneau, Prof. René, An- gers (Maine-et-Loire);
» Domcke, E., Berlin;	» Schmidt, E., Berlin;
» Poindexter, Rob., Wil- mersdorf;	» Meyer, A., Charlottenburg;
	» Willfroth, E., Charlotten- burg;
	» Levin, K., Berlin;
	» Leuchs, Rob., Berlin;
	» Ascher, Rich., Charlotten- burg;
	» Silbermann, B., Charlotten- burg;

Hr. Pasternack, R., Jena;	Hr. Wozasek, Dr., Sebenico,
» Felle, E., Jena;	Österreich;
» Lohmann, Wilh., Jena;	» Pellini, Prof. Dr. G., Cagliari;
» Kaufmann, Hans, Jena;	» Thal, A., München;
» Setz, C. F., Herculaneum,	» Dorf Müller, Dr. G., Mün-
Mo., U. S. A.;	chen;
» Sidelsson, S., Darmstadt;	» Müller, Karl, München;
» Fresenius, G., Darmstadt;	» Kling, A., Paris;
» Foulon, A., Darmstadt;	» Corell, M., Charlottenburg;
» André, Emile, Paris;	» Smit, M., Utrecht;
» Groh, Fr., Charlottenburg;	Frau Zaleska-Mazurkiewicz,
» Windisch, E., Erlangen;	S., Krakau (Galizien);
» Pflücke, M., Nowawes;	Hr. Vagliasindi de Baroni del
» Blum, E., Wilmersdorf;	Castello, Cav. R., Ran-
» Kardos, M., Charlottenburg;	dazzo (Sicilien);
» Perci, E., Charlottenburg;	» Loewe, B., Berlin;
» Haas, Dr. Fr., Straßburg i. E.	» Zappner, Reinh., Berlin;
Frl. Michel, Dr. Elise, Berlin;	» Cammerer, Dr. B., Berlin;
Hr. Volk, Dr. H., Münster i. W.	» Skinder, W., Charlottenburg;
» Schmidt, Dr. M., Dresden-A.	» Schultze, K., Charlottenburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Böhm, H., Berlin W. 30, Schwäbische-Str. 20 (durch F. Weigert und H. Leuchs);

Glug, Dr.-Ing. René, Durlach, Weiherstr. 20 (durch W. Steinkopf und H. Staudinger);

Cohn, Henryk, Straßburg i. Els., Wimpfelingstr. 38 (durch F. Straus und J. Thiele);

Mielck, Dr. H., Außig in Österreich, Schmeykalstr. 2 (durch W. Manchot und P. Runge);

Eißler, Dr. F., Freiburg i. B., Eckertstr. 6 (durch H. Kiliani und A. Windaus);

Jodlbauer, Komm.-Rat Dr., München, Briennerstr. 8 (durch B. Lepsius und H. Jost);

Tuttle, Prof. Dr. E., Lexington, Kentucky, State University (durch M. Peter und F. Clark);

Popoff, M., Moskau, Physikal.-chem. Institut der Höheren Frauenschule, Djevitschje Pole (durch J. Gutt und S. Nametkin);

Bull, P. C., München, Maximilianstr. 5 (durch O. Dimroth und E. Uhlfelder);

- Honcamp, Prof. Dr., Rostock, Landwirtschaftliche Versuchsstation
 Schäfer, A., Gehldorf bei Rostock, Herzog-Heinrich-Str. 1
 Stockmann, H., Rostock, Kröpeliner-Str. 14. (durch A. Michaelis und R. Stoermer)
- Heymann, E., Rostock, Schröderstr. 45
 Iwanoff, Dipl.-Ing. I., Taschkent (Rußland), N. Iwanoff-Erbensche Fabriken (durch C. Liebermann und H. Simonis);
- Luft, Dr.-Ing. M., Berlin, Carmen-Sylva-Str. 2 (durch C. Liebermann und H. Simonis);
- Heineken, H. P., Amsterdam, Nieuwe-Prinsengracht 126 (durch A. F. Holleman und T. v. d. Linden);
- Dziewonski, Prof. Dr. K., Krakau, Universität (durch K. Olszewski und L. Marchlewski);
- Amon, Joh., Erlangen, Chem. Laboratorium der Universität (durch O. Fischer und M. Busch);
- Baczynski, Wl., Lemberg (Galizien), Techn. Hochschule (durch St. v. Niementowski und B. v. Pawlewski);
- Egerer, Dr. W., Graz, Halbärthgasse 5 (durch R. Scholl und Chr. Seer);
- Gajjar, Prof. T. K., Surat (Indien), Techno-chemical Laboratory (durch B. Lepsius und H. Jost);
- Agrestini, Prof. Dr. A., Urbino, Universität (durch G. Ciamician und L. Mascarelli);
- Becker, Dr.-Ing. G. A., Oberlöbnitz bei Dresden, Sophienstr. 9 (durch E. von Meyer und R. von Walther);
- Svéda, Dr. J., Prag VI, Chem. Institut der Universität (durch B. Brauner und G. Baborowsky);
- Weigand, Wilh., Alleestr. 2½
 Kirsch, A., Amalienstr. 3½
 Ludwig, Ernst, Edelstr. 6
 Wildenberg, R., Julius-Promenade 5
 Palmberg, B., Heidingsfelder-Str. 47
 Dorn, W., Rotkreuzstr. 21
 Rebsamen, H., Rotkreuzstr. 19
 Wöringer, P., Koellicker-Str. 9
 Schepß, Wilh., Friedenstr. 63
 Geigel, H., Friedenstr. 3
 Sator, Karl, Grombühlstr. 7
 Schwaebel, G., Friedenstr. 28/o (Würzburg (durch E. Buchner und K. Langheld));

- Hildebrandt, Dr. H., Nünchritz (Bez. Dresden) (durch R. Feibelmann und B. Lepsius);
- Bonsdorf, Dr. W., Helsingfors, Konstantinstr. 25 (durch B. Lepsius und H. Jost);
- Schinzel, Ing.-Chem. Karl, Troppau (Österreich), Beethoven-Platz 4 (durch P. Jacobson und H. Jost);
- Landau, Dr. M., Berlin NW., Flensburger-Str. 25 (durch H. Großmann und B. Landau);
- Bunge, Dr. Nik. N., Kiew (Rußland), Katarinenstr. 13 (durch S. Reformatsky und K. Krassusky);
- Adams, R., Cambridge (Mass.), 7 Riedesel Ave. (durch C. L. Jackson und A. H. Fiske);
- Bolton, E. K., Cambridge (Mass.), 70 Wendell St. (durch C. L. Jackson und A. H. Fiske);
- Schlubach, H. H., Göttingen, Stegemühlenweg 43 (durch O. Wallach und W. Borsche);
- Fänder, R., Berlin NW., Kirchstr. 21 (durch A. Stähler und O. Hahn);
- Scheitz, Privatdozent Dr. Paul, Budapest, Techn. Hochschule (durch O. N. Witt und E. v. Szathmáry);
- Stutz, Dr. K., Darmstadt, Hochstr. 57 (durch E. Letsche und K. Ruß);
- Bregant, Josef, Wien IX, Währinger-Str. 10 (durch G. Goldschmiedt und H. Jost);
- Hine, Th. B., Berlin, Helmstädter-Str. 23 (durch Fr. Fischer und R. Lepsius);
- Schraube, Dr.-Ing. Gustav, Wilmersdorf, Fasanenstr. 62 (durch K. A. Hofmann und M. von Unruh).
- Wolf, Ludw., Charlottenburg, Niebuhrstr. 65

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 35—37. Braunschweig 1911.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 24. und 25. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1911.
208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure-Bertrand Fils [3], Nr. 4. Grasse 1911.
2075. Rakusin, M. A., Die Polarimetrie der Erdöle. Berlin-Wien 1910.
2076. Eijkman, P. H., L'Internationalisme Scientifique. La Haye 1911.

2077. Wichelhaus, H., Vorlesungen über Chemische Technologie. 3. Auflage. Dresden 1912.
 2078. Bugge, G., Chemie und Technik. Leipzig 1911.
 2079. Delbrück, M. und Hayduck, F., Die Gährungsführung in Brauerei, Brennerei und Preßhefe-Fabrik. Berlin 1911.
 2080. Onoranze Centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro. Turin 1911.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Die nachstehend verzeichneten außerordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. Januar 1912 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- | | |
|---|--|
| Allers, Dr. R., München. | Borinski, Dr. P., Berlin. |
| Anthes, Dipl.-Ing. E., Karlsruhe. | Borman, Dr. R., M.-Gladbach. |
| Arand, K., Berlin. | Braß, Dr. K., München. |
| Asahina, Dr. Y., Zürich. | Bratring, K., Berlin. |
| Askenasy, Prof. Dr. P., Karlsruhe i. B. | Breakspear, H. S., Salop (Engl.). |
| Baither, Direktor Dr. O., Griesheim a. M. | Brill, Dr. O., Wien. |
| Bardelli, R., Charlottenburg. | Broek, Dr. J. A. v. den, Ganting. |
| Basse, Dr. F. A., Breslau. | Buchbinder, W., Dresden. |
| Baume, Dr. G., Genf. | Buchner, Dr. K., Charlottenburg. |
| Beck, Ch., Tübingen. | Bücking, F., Straßburg i. E. |
| Behrens, Dr. O., Bochum. | Caland, Dr. P., Amsterdam. |
| Bergell, Cl., Kiel. | Clar, K., Karlsruhe. |
| Bergen, J. v., Karlsruhe i. B. | Dehn, Dr. F. B., London. |
| Bergmann, M., Berlin. | Diefenbach, Apotheker A., Bensheim. |
| Beutner, Dr.-Ing. R., New York. | Dieterle, Dr. H., Stuttgart. |
| Biehler, A. v., Wien. | Dietsch, B., Mühlgraben b. Riga. |
| Binder, K., Tübingen. | Doetsch, E., Baltimore. |
| Birstein, Dr. G., Moskau. | Dohrn, Dr. R., Neapel. |
| Blankenhorn, H., Straßburg i. E. | Dützmann, A., Colmar. |
| Bödecker, E., Gr. Mochbern. | Edlbacher, S., Graz. |
| Böhme, A., Dresden. | Eglin, W., Zürich. |
| Böttcher, Dr. B., Wien. | Ehlers, C., Bern. |
| Borchers, Dr. F., Oker a. Harz. | Ehrenberg, Prof. Dr. P., Hann.-Münden. |
| Borck, Dr. H., Fürstenwalde. | Eisenlohr, Dr. F., Greifswald. |

- Eisleb, Dr. O., Bonn.
 Eller, W., Würzburg.
 Ellinger, Ph., Greifswald.
 Emde, Priv.-Doz. Dr. H., Braunschweig.
 Engelhardt, A., Charlottenburg.
 Fabricius, A. v., Karlsruhe i. B.
 Feinberg, Dr. M., Warschau.
 Fiedler, Frll. Anna, Göttingen.
 Fischer, Dr. H. W., Breslau.
 Förster, E., Charlottenburg.
 Frank, Dr. L., Berlin.
 Frantz, F., Leipzig.
 Franzen, Dr. H., Altona-Bahrenfeld.
 Friedrichs, Apotheker O. v., Stockholm.
 Fritzmann, E., St. Petersburg.
 Fürstenberg, Dr. I., Kiel.
 Full, Prof. Dr. C., Würzburg.
 Gandurin, A., Moskau.
 Gardner, Dr. D., St. Petersburg.
 Glahn, Dr. Ph., Wiesbaden.
 Göddertz, B. A., Charlottenburg.
 Goldacker, P., Berlin.
 Goldschmidt, St., München.
 Goost, Th., Straßburg i. E.
 Gorsky, A., Moskau.
 Grether, Dr. E., Leopoldshöhe, Baden.
 Groß, Dr. H., Erlangen.
 Grünkraut, A., Zürich.
 Günther, Dr. F., Ludwigshafen a. Rh.
 Gughialmelli, Dr. J., Buenos Aires.
 Gutbier, Prof. Dr. A., Erlangen.
 Haas, J., Würzburg.
 Hämäläinen, J. H., Helsingfors.
 Hahn, Dr. F., Zehlendorf.
 Haid, Dr. R., Klosterneuburg b. Wien.
 Ham, Dr. W., Zürich.
 Harrison, Frll. J. P., Baltimore.
 Hauck, Dipl.-Ing. L., Karlsruhe.
 Haworth, Dr. W. N., London.
 Hefti, Dr. F., Altstetten b. Zürich.
 Helferich, B., Berlin.
 Henjes, F., Cassel.
 Henkel, Dr. H., Düsseldorf.
 Heß, K., Nikolassee.
 Hesse, H., Kiel.
 Hildesheimer, Dr. A., Berlin.
 Hirsch, P., München.
 Hoesch, K., Berlin.
 Holle, Dr., Spandau.
 Holtappel, K. J., Buitenzorg.
 Hulme, Dr. J., Macclesfield (Engl.)
 Irvine, Prof. Dr. H., St. Andrews, Schottland, Grafsch. Fife.
 Isler, Dr. M., Ludwigshafen a. Rh.
 Jacobsohn, Dr. W., Hamburg.
 Jaffé, Frll. Dr. H., Berlin.
 Jayne, D. W., Frankford, Philadelphia, U. S. A.
 Johlin, J., Wilmersdorf.
 Jung, Dr. A., Adlershof b. Berlin.
 Kaiser, H. F. G., Utrecht.
 Kauffmann, Priv.-Doz. Dr. M., Halle a. S.
 Kelley, G. L., Sommervillé, U. S. A.
 Kerkovius, B., München.
 Kirschten, C., Charlottenburg.
 Klages, Prof. Dr. A., Salbke-Westerhüsen (Elbe).
 Klemperer, Dr. R. v., Jena.
 Klencker, E., Straßburg i. E.
 Knopf, M., Charlottenburg.
 Kochmann, Dr. W., Berlin.
 Komnenos, Prof. Dr. T., Athen.
 Kon, N., Karlsruhe.
 Krauter, W., Straßburg i. E.
 Krause, Dr. E., Wien.
 Kreider, H. R., Baltimore.
 Kumpf, Dr. G., Stuttgart.

- Laire, J. de, Issy.
 Landau, Dr. B., Zürich.
 Langstein, Dr. E., Wien.
 Leone, Dr. T., Palermo.
 Leupold, Frl. F., Frankfurt a. M.
 Levelace, Prof. Dr. B. I., Alabama, U. S. A.
 Levi, Prof. M. G., Palermo.
 Levin, K., Berlin.
 Ley, Prof. H., Leipzig.
 Lichtenstadt, L., Berlin.
 Löbel, Dr.-Ing. A., Bucarest.
 Löw, Dr. O., Höchst a. M.
 Loomis, N. E., Brunswick.
 Loy, S. K., Baltimore.
 Ludwig, Prof. Dr. A., Craiova (Rum.).
 Ludwig, B. A., New York.
 Mac Millan, A., Glasgow.
 Madinaveitia, A., Zürich.
 Mair, L., Dresden.
 Mameli, Prof. Dr. E., Pavia.
 Maschmejer, A., Amsterdam.
 Meyer, F., Schöneberg.
 Modelski, J. v., Zürich.
 Moll, Dr. R., Mannheim.
 Mosebach, G., Zwickau.
 Müller, Dr. A., Fürstenwalde.
 Müller, Dr. F., Dresden.
 Müller, J., Marburg.
 Nag, Prof. N. C., Agra, Indien.
 Name, Prof. Dr. R. G. van, New Haven, Conn., U. S. A.
 Nolte, E., Jena.
 Nolte, O., Halle a. S.
 Novikow, Dr. W., Leipzig.
 Ollendorf, Dr. G., Friedenau-Berlin.
 Oppenheimer, Dr. S., Oranienburg.
 Ou-Ching-Ko, Charlottenburg.
 Palmén, J. F., Helsingfors.
 Panskz, Dr. A., Zürich.
 Pauly, F., Göttingen.
 Perl, Dr.-Ing. A., Rhodes bei Manchester.
 Pfaunl, Dr. M., Wien.
 Philippi, Dr. E., Wien.
 Pogány, Dr. L., Versailles.
 Popoff, P., Charkow.
 Prandi, Prof. Dr. O., Alba (Italien).
 Pros, Dr. E., Warschau.
 Racke, Dr. H., Worms.
 Radulescu, D., Charlottenburg.
 Rantscheff, D., Göttingen.
 Reinbeck, Dr. M., Danzig-Langfuhr.
 Remmert, P., Steglitz.
 Renschler, E., Stuttgart.
 Reuther, Dr. B., Höchst a. M.
 Rindl, Prof. Dr. M., Bloemfontein (South Africa).
 Ritter, Ing.-Chem. Dr. H., Winkel a. Rh.
 Robertson, Dr. H. C., Spactanburg, South Carolina, U. S. A.
 Rösner, H., Berlin.
 Rola, Dr. St. v., Wien.
 Roseeu, A., München.
 Rosner, Frl. Dr. M., Freising.
 Roß, K., Marburg.
 Rothgießer, Dr., Berlin.
 Routala, Dr. O., Helsingfors.
 Ruß, Dr. K., Darmstadt.
 Ruzicka, L., Karlsruhe.
 Rynbeck, Prof. Dr. G. van, Amsterdam.
 Scheffer, Prof. Dr. W., Wilmersdorf.
 Scheibe, Dr. P., Wien.
 Scheitlin, E., Zürich.
 Schleimer, Dr. A., Charlottenburg.
 Schlenk, Dr. W., München.
 Schmidt, Dr. E., Höchst a. M.

- Schmidtman, Dr. H., Aschers-
leben.
- Schreier, Dr. A., Wilmersdorf.
- Scriba, C., Darmstadt.
- Seidel, Dr. O., Ludwigshafen a. Rh.
- Seidel, Dr. P., Ludwigshafen.
- Severin, Dr. J., Berlin.
- Shaw, W. B., Walsall (England).
- Simion, F., Berlin.
- Simonsen, Prof. J. L., Madras
(Indien).
- Smolnikoff, J., Berlin.
- Sparre, Dr. F., Delaware.
- Spitz, W., Lankwitz.
- Steinhorst, Dr. H., Außig (Elbe).
- Sternberg, Prof. Dr. M., Wien.
- Steuer, Dr. O. R., Mankur.
- Stia'sny, Prof. Dr. E., Leeds
(Engl.).
- Stoakley, F. J., Cambridge
(Engl.).
- Stockhausen, Dr. F., Frankfurt
a. M.
- Strasser, Dr. L., Berlin.
- Struensee, R., Berlin.
- Teichmann, Fabrikdir. Dr. H.,
Rauxen i. Westf.
- Terres, Dipl.-Ing. E., Östrich i.
Rheingau.
- Thieß, Dr. K., Sindlingen a. M.
- Tiesenholt, Prof. Dr. W. v.,
St. Petersburg.
- Tolstopiatoff, Dr. W., St. Peters-
burg.
- Topp, E., Breslau.
- Trautz, Prof. Dr. M., Heidelberg.
- Vernon, R., Zürich.
- Voß, R., Höchst a. M.
- Vries, Dr. O. de, Buitenzorg
(Java).
- Waddell, Prof. J., Kingston, Ont.
- Wagner, A., Berlin.
- Weibezahn, K., Berlin.
- Weil, Dr. St., Warschau.
- Weiß, Dr. K., Pasing b. München.
- Wenkof, Ing. N., Moskau.
- Wertheim, Dr. A., Weitzer (Un-
garn).
- West, C. J., Ann Arbor, Mich.
- Wetterkamp, Dr., Hüls, Kreis
Recklinghausen.
- Weyl, Komm.-Rat Dr. C., Bens-
heim.
- White, G. F., Franklin Park,
Mass.
- Wilcke, Dr. F., Adlershof b.
Berlin.
- Wilenski, M., Bern.
- Young, Ch. R., Sheffield, Engl.
- Zach, K., Berlin.
- Zemplén, Dr. G., Selmeczbanya,
Ungarn.
- Zsuffa, Dipl.-Ing. M., Charlotten-
burg.

Sitzung vom 29. Januar 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 15. Januar 1912 wird genehmigt.
Der Vorsitzende teilt hierauf mit, daß einer der Veteranen der Chemie, Hr. Geheimrat Prof. Dr.

KARL KRAUT,

am 13. Januar d. J. im Alter von 82 Jahren zu Hannover verschieden ist.

Karl Kraut, am 29. September 1829 zu Lüneburg geboren, studierte unter Wöhler in Göttingen, dann in Paris, und wurde, nachdem er zwei Assistentenstellen bekleidet hatte, 1859 Professor der Chemie am Polytechnikum, der späteren Technischen Hochschule, in Hannover, der er bis zum Jahre 1895, wo er in den Ruhestand trat, angehörte. Seine experimentellen Arbeiten liegen sowohl auf organisch- wie anorganisch-chemischem Gebiet und müssen in einem eingehenden Nekrolog näher gewürdigt werden. Seine Hauptlebensarbeit bestand aber, wie bekannt, in der Herausgabe der Werke von Leopold Gmelin. 1859—1866 gab er die Fortsetzung des Handbuchs der Organischen Chemie von L. Gmelin (3 Bände) heraus, an welche sich 1867 und 1868 zwei zusammen mit A. Husemann herausgegebene Supplementbände anschlossen. Von 1875—1897 endlich beschäftigte ihn, zum Teil zusammen mit S. M. Jörgensen, Al. Naumann und A. Hilger die Herausgabe einer 6., vollständig umgearbeiteten Auflage von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (4 Bände), eine an sich stattliche und von Kraut mit der größten Hingebung und Gewissenhaftigkeit erlaßte und durchgeführte Lebensaufgabe. Nur auf dieser so gesicherten Grundlage konnte C. Friedheim, von 1907 ab, zu einer durch das neu hinzugekommene Material vermehrten neuen (7.) Auflage dieses altberühmten Handbuchs schreiben.

Unserer Gesellschaft hat Kraut fast von ihrem Beginn an, 40 Jahre lang, mehrmals auch als auswärtiges Vorstandsmitglied, angehört.

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften«¹⁾ hat sich die »Società Chimica Italiana« (Rom) angeschlossen und die folgenden Herren in den Conseil gewählt: Prof. E. Paternò (Rom), Prof. A. Ogliastro (Neapel) und Prof. G. Carrara (Mailand).

Bezüglich der Zusammensetzung der Kommissionen zur Vorbereitung der Tagung des Conseil (B. 44, 3403 [1911]; 45, 173 [1912]) ist zu bemerken, daß in die Kommission für Bezeichnungsweise physikalischer Konstanten noch die HHrn.: W. A. Roth (Greifswald) und Fr. Auerbach (Berlin) kooptiert worden sind.

Von der »Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz« ist die Mitteilung eingegangen, daß ihr nächster (XVI.) Kongreß vom 4.—7. Juni 1912 in London abgehalten wird.

Der Vorsitzende teilt mit, daß sich in Portugal eine chemische Gesellschaft unter dem Namen: Sociedade Chimica Portuguesa mit dem Sitze in Lissabon gebildet hat.

Von Hrn. C. Engler (Karlsruhe) ist ein Dankschreiben für die Glückwünsche eingegangen, die ihm von der Gesellschaft anlässlich seines 70. Geburtstages übermittelt worden sind (vgl. B. 45, 171 [1912]).

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Oelschlägel, Direktor Dr., Ammendorf (durch C. Petri und H. Jost);

Grünebaum, O., München, Agnesstr. 41 (durch O. Dimroth und H. Wieland);

Bryk, Dr. E., Höchst a. M., Farbwerke (durch K. Schirmacher und Fr. Henle);

Clarke, H. Th., Kirchstr. 11, } Berlin (durch B. Helfe-
Gerlach, Dr. phil., Luisenplatz 1, } rich und W. Glund);

Heinrich, Friedr., Hauptstr. 12, } Erlangen (durch M.
Starke, Martin, Obere Karlstr. 21, } Buschu.O.Fischer);

Parobek, Direktor A., Trenton, N. J., U. S. A., 362 S. Broad
St. (durch B. Lepsius und H. Jost);

¹⁾ Vgl. B. 44, 1191, 1199, 1404, 1981, 2973, 3573 [1911]; 45, 173 [1912].

Lettermann, Dr. Adolf, Elberfeld, Königstr. 185 (durch F. Kunckell und A. Michaelis);

König, Privatdozent Dr.-Ing. W., Dresden-A., Bayreutherstr. 31 (durch E. v. Meyer und R. v. Walther);

Wuorinen, Dipl.-Ing. S.,	} (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);
Schlüterstr. 28,	
Jaenicke, Joh., Steifensandstr. 6,	

Briggs, Dr. S. H. C., Cleckheaton, England, Green Bank (durch B. Lepsius und H. Jost);

Paneth, Dr. Fritz, Wien I, Friedr.-Schmidt-Platz 7 (durch A. Bannow und A. v. Biehler).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häussermann. Lieferung 111. Braunschweig 1912.
- 2083. Merck, E., Prüfung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit. 2. Auflage. Darmstadt 1912.
- 2084. Heuser, E., Der Alchimist Stahl. Neustadt 1911.
- 2085. Fischer, F., Chemisch-technologisches Rechnen. Leipzig 1912.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1. S. Hilpert: a) Über die magnetischen Eigenschaften von Nickel- und Manganstählen (mitbearbeitet von E. Colver-Glauert und W. Mathesius). — b) Über die magnetischen Eigenschaften des Nickels und seiner Legierungen mit Kupfer (mitbearbeitet von W. Kohl). — Vorgetragen von Hrn. S. Hilpert.
- 2. E. Wedekind und G. Horst: Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums. — Nebst einer Übersicht: Über neuere magneto-chemische Untersuchungen, referiert von Hrn. O. Hauser.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

24. A. Göschke und J. Tambor: Synthese des Butins.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

A. G. Perkin und Hummel¹⁾ ist es gelungen, das natürliche Butein in das isomere Butin umzuwandeln. Nachdem wir kürzlich die Synthese des Buteins²⁾ ausgeführt haben, berichten wir im Folgenden über die Überführung des synthetischen Buteins in Butin. Es liegt somit die vollständige Synthese dieser beiden Naturprodukte vor. Von dem ungesättigten Oxyketon Butein, das wegen der Anwesenheit des komplexen Chromophors $\text{CO}:\text{C}:\text{C}$ die Tonerdebeize rot anfärbt, haben wir zunächst noch zwei Äther dargestellt. Den

3'.4'-Dimethyläther des Buteins

erhielten wir aus Resacetophenon und Veratrumaldehyd. Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung erfolgte in der bei dem 4'.5'-Methylenäther des Buteins³⁾ angegebenen Weise. Aus Alkohol krystallisiert, stellt der Dimethyläther mikroskopisch kleine, gelbe Prismen dar, die bei 203° schmelzen. Sie lösen sich in Natronlauge mit oranger, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel-orangeroter Farbe auf.

0.1723 g Sbst.: 0.4278 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.

Gef. » 67.71, » 5.50.

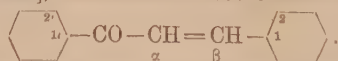
Butein-tetramethyläther.

Eine warme, alkoholische Lösung von 2 g Veratrumaldehyd (1 Mol.) und 2.2 g Resacetophenon-dimethyläther (1 Mol.) versetzt man mit 10 g heißer, 50-prozentiger Kalilauge und läßt das

¹⁾ Soc. **85**, 1459 [1904].

²⁾ B. **44**, 3502 [1911].

³⁾ Ebenda, 3504. Die Substituenten im Butein und seinen Derivaten haben wir, um Verwirrung zu vermeiden, nach der von H. Rupe (Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 80) eingeführten Weise bezeichnet. Kostanecki (B. **32**, 1923 [1899]) verwendet für das Chalkon folgende Bezifferung:



Nach Kostanecki ist das Butein das 2'.4'.3.4-Tetraoxy-chalkon: nach der von den »Berichten« (**43**, 3765 [1910]) eingeführten Bezifferung ist das Butin das 7,m,p-Trioxo-flavanon.

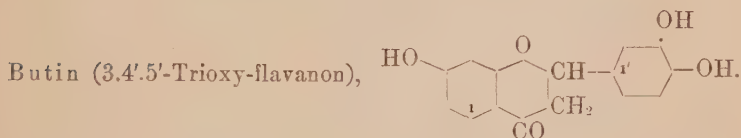
Ganze 24 Stunden stehen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, das beim Verreiben mit Schwefelkohlenstoff erstarrt.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert der Buteintetramethyläther in weißen, schimmernden Nadelchen vom Schmp. 89°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelorange; die Lösung ist orange gefärbt.

0.1752 g Sbst.: 0.4431 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.50, H 6.10.

Gef. » 69.00, » 6.14.



Nach der von Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ gefundenen Methode haben Perkin und Hummel das Trioxy-chalkon Butein in Butin übergeführt; wir verfahren genau nach der von letzteren Autoren angegebenen Weise.

Eine Lösung von 1.5 g Butein in 50 ccm 50-prozentigem Alkohol wird mit 2 ccm Schwefelsäure versetzt und über Nacht auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit etwas heißem Wasser fällt unverändertes Butein aus. Man filtriert dieses ab und gibt zum Filtrat nun viel Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Butin in gelben Nadeln ab. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildete es hellgelbe Nadeln, die bei 221° schmolzen und, an der Luft getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser enthielten. Das natürliche Butin schmilzt bei 224–226°.

0.0864 g Butin verloren, bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0054 g H₂O.

Ber. H₂O 6.21. Gef. H₂O 6.25.

0.1732 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 62.07, H 4.82.

Gef. » 62.09, » 4.76.

Im Gegensatz zum Butein färbt das Butin die Scheurerschens Beizen nur sehr schwach an, wie man deutlich erkennt, wenn man sie unter genau denselben Bedingungen mit Butin und Butein ausfärbt. Wir können der Angabe²⁾, daß das Butin gebeizte Zeuge genau so wie das Butein anfärbt, nicht beipflichten und glauben nicht, daß das Butin durch Beizen in Butein verwandelt wird.

Das Triacetyl-butin, C₁₅H₉O₅(CO.CH₃)₃, wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann erhalten. Aus Holzgeist weiße Blättchen Schmp. 123°.

¹⁾ B. 37, 784 [1904].

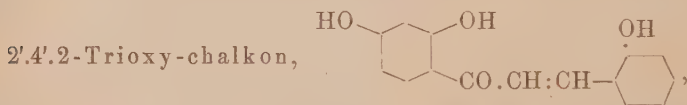
²⁾ Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 81.

0.1726 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₈. Ber. C 63.33, H 4.52.

Gef. » 63.55, » 4.70.

Wir werden uns nun bemühen, das Trioxy-flavanon Butin nach der Methode von Kostanecki und Lampe¹⁾ in das Trioxy-flavanol Fisetin überzuführen. Die leichte Umwandlung des Buteins in Butin legte den Gedanken nahe, auch andere Polyoxy-chalkone in Oxyflavane überzuführen. Wir haben zu diesem Zwecke eine alkoholische Lösung von 4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 5 g Resacetophenon (1 Mol.) mit 20 g 50-prozentiger Kalilauge versetzt und unter den beim Butein angegebenen Bedingungen zunächst das



erhalten, das aus verdünntem Alkohol in orange gefärbten, glänzenden Nadeln krystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 185° unter Zersetzung und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.6193 g Sbst. verloren, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0405 g H₂O.

Ber. H₂O 6.57. Gef. H₂O 6.54.

0.1677 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 65.68, H 5.11.

Gef. » 65.86, » 5.24.

Das 2'.4'.2-Trioxy-chalkon löst sich in verdünnter Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. Die Überführung dieses Trioxy-chalkons in das 3.2'-Dioxy-flavanon scheint sich indessen zu einer recht mühsamen Arbeit zu gestalten. Dies ist nicht allzu überraschend, denn auch die Umwandlung des 2'-Oxy-4'.2.4-trimethoxy-chalkons²⁾ in das 3.2'.4'-Trimethoxy-flavanon erfolgte nicht leicht, und die Darstellung des zum Morin führenden 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavans³⁾ erwies sich ungemein schwierig. Es scheint ein in der Stellung 2 befindliches Hydroxyl der Polyoxy-chalkone der Schließung des Ringes eine »sterische Hinderung« entgegen zu setzen.

Die Untersuchung der Polyoxy-chalkone wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. **37**, 775 [1904].

²⁾ Kostanecki, Lampe und Triulzi, B. **39**, 92 [1906].

³⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. **39**, 625 [1906].

25. Hermann Leuchs und Dan Radulescu: Über die Darstellung und die Reaktionen des Bis- α -hydrindon-(β,β)-spirans.

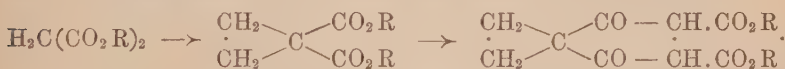
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1912.)

Als Spirane sind von A. v. Baeyer¹⁾ diejenigen bicyclischen Verbindungen bezeichnet worden, in denen ein Kohlenstoffatom beiden Ringen gemeinsam ist.

Für die Synthese solcher Spirane ist der Malonsäureester ein geeignetes Material, und zwar kann man in zwei verschiedenen Weisen vorgehen.

Die eine ist die, daß man die Methylengruppe durch doppelte Substitution in einen Ring verwandelt und zwischen den Carbäthoxylen einen zweiten schließt. Dieses Verfahren ist von Dan Radulescu²⁾ an einem Beispiel durchgeführt worden. Es wurde Malonsäureester in Cyclopropan-dicarbonsäureester verwandelt und dieser bei Gegenwart von Natriumamid mit Bernsteinsäureester kondensiert:



Diese Reaktion gab jedoch nur schlechte Ausbeuten, und es traten noch sekundäre Veränderungen ein, so daß nur die Verseifungs- und Amidierungsprodukte des Esters isoliert werden konnten.

Wichtiger erscheint die zweite Methode der Spiransynthese, bei der man die Methylenwasserstoffatome durch zwei geeignete gleiche (oder ungleiche) Radikale ersetzt und dann zwei Ringe zwischen diesen und den Carbäthoxygruppen schließt. Denn auf diesem Wege müssen sich in stereochemisch-theoretischer Hinsicht interessante Körper erhalten lassen, die asymmetrischen Bau des Moleküls besitzen.

Als leicht zu Ringschließungen führende Reaktionen kommen hier vor allem in Betracht:

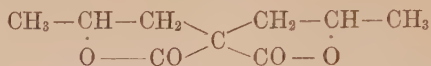
1. innere Veresterung oder Lactonbildung, wobei sich in den γ - oder δ -Stellungen der Substituenten Hydroxylgruppen befinden müssen; 2. innere Säureamidbildung; 3. innere Säureanhydridbildung mit in den Substituenten befindlichen Carboxylen; 4. das gleiche mit eingeführten aromatischen Resten. 1.—3. führen zu hetero-, 4. zu homocyclischen Spiranen.

Wir fanden nun bei Durchsicht der Literatur, daß Synthesen dieser Art schon einige Male ausgeführt worden sind, daß aber die Produkte bei der Zusammenstellung³⁾ der Spirane übersehen worden sind.

¹⁾ B. 33, 3771 [1900]. ²⁾ B. 42, 2770 [1909]; 44, 1018 [1911].

³⁾ H. Fecht, B. 40, 3883 [1907].

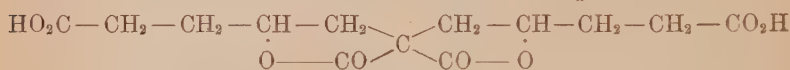
Es gehört nämlich hierher das nach Reaktion 1. von Fittig und Hjelt¹⁾ aus Diallyl-malonsäure und Bromwasserstoff erhaltene sogenannte Nono-dilacton oder Bis- γ -methyl-butylolacton- (α, α) -spiran²⁾:



und das mit Brom gewonnene Dibrom-nono-dilacton:



Vielleicht ist hier auch eine der Säuren $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$ ³⁾ anzuführen, die aus einem durch doppelten Eintritt des δ -Chlor-valerolacton-Restes in Malonsäureester gebildeten Ester durch Verseifung entstehen. Ihre Formel wäre in diesem Falle die folgende:



Ein nach Reaktion 2. sich bildendes Spiran erhielten ferner Lellmann und Schleich⁴⁾ bei der Reduktion des Di-*o*-nitrobenzyl-malonsäure-esters, nämlich das Bis-dihydrocarbo-styryl-(3.3)-spiran:



Unsere Versuche hatten die Darstellung eines Spirans nach der Reaktion 4, und zwar des Bis-(1)-hydrindon-(2.2)-spirans, zum Ziel.

Das Ausgangsmaterial bildete der leicht in beliebigen Mengen zugängliche Dibenzyl-malonsäureester und die daraus ziemlich glatt zu erhaltende zugehörige Säure. Auf diese die v. Miller-Rohdesche⁵⁾ Hydrindonsynthese des Erhitzens mit Vitriolöl anzuwenden, schien jedoch wegen der Möglichkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung nicht ratsam. Wir verwandelten vielmehr die Dibenzyl-malonsäure mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid. Dies gelang sehr gut, und auch die Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure ließ sich bewirken. Sie erfolgte im geringen Betrage schon bei der Destillation des Chlorides (gegen 240°), in etwas größerem bei

¹⁾ A. 216, 64, 67.

²⁾ Zusammen mit Hrn. E. Gieseler habe ich auch das einfache Bis-butylolacton- (α, α) -spiran dargestellt und Versuche mit den Nono-dilactonen begonnen.

H. Leuchs.

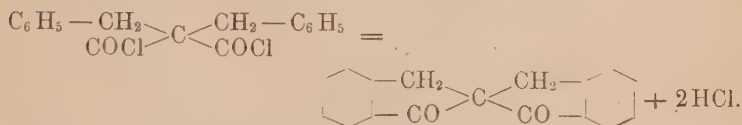
³⁾ H. Leuchs und E. Möbis, B. 42, 1236 [1909].

⁴⁾ B. 20, 437 [1887]; vergl. auch B. 44, 1024 [1911].

⁵⁾ B. 22, 1832 [1889]; 23, 1887 [1890]; 25, 2095 [1892].

längerem Erhitzen auf etwa 250°. Eine praktische Darstellungsweise gab aber erst die Destillation unter vermindertem Druck bei Gegenwart von 1–2% Aluminiumchlorid als Beschleuniger der Reaktion, während das Aluminiumsalz, in gewöhnlicher Weise auf die Schwefelkohlenstofflösung einwirkend, nicht das erwartete Produkt lieferte.

Dieses bildet sich nach folgender Gleichung:



Es ist isomer mit dem von H. Fecht¹⁾ aus Diketohydrinden und *o*-Xylylenbromid dargestellten Xylylen-diketohydrinden, das die 2 Ketogruppen im gleichen Ring enthält.

Die Konstitution des neuen Körpers geht ziemlich einwandfrei aus seiner Synthese hervor. Die Möglichkeit einer Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure nach einem Phenylrest hin, in dieser Weise:



ist wenig wahrscheinlich, soll aber noch an geeigneten Substanzen geprüft werden.

Die Reaktionen des Bis-hydrindon-spirans stehen mit der angenommenen Formel im Einklang. So liefert es mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt ein Di-hydrazon. Mit Hydroxylamin entsteht neben anderen Produkten ein Derivat von der Zusammensetzung eines Monoximes.

Alkali (1 Äq.) wirkt sehr leicht und glatt auf das Spiran ein, und zwar bildet sich unter Aufnahme von einem Molekül Hydroxyd das neutrale Salz einer starken einbasischen Säure. Der Ort des geringeren Widerstandes, der hier die Öffnung des sonst so beständigen Fünfringes ermöglicht, liegt offenbar zwischen den in β -Stellung zu einander befindlichen Ketogruppen. Die Säure würde demnach der Formel I entsprechen:



Formel II kommt aus dem angegebenen Grunde weniger in Betracht, vor allem aber deshalb, weil sie eine β -Ketosäure vorstellt, von

¹⁾ B. 40, 3890 [1907].

der man Abspaltung von Kohlendioxyd erwarten sollte, während bei der Substanz bis 220° eine solche nicht erfolgt. Bemerkenswert ist, daß die Säure bei weiterer stärkerer Einwirkung von Alkali der Aufspaltung des zweiten Ringes widersteht, während z. B. das analog gebaute Benzyl-(2)-hydrindon-(1) sich nach noch zu ver-
öffentlichenden Versuchen unter den mildesten Bedingungen zum großen Teil in Dibenzyl-essigsäure verwandeln läßt, wobei also das Carboxyl nicht in den Benzolkern tritt. Die Ursache jenes verschiedenen Verhaltens sehen wir nach dem Vorgange von Emil Fischer darin, daß das schon im Molekül vorhandene Metallatom dem Eintritt eines weiteren entgegenwirkt.

Die Säure $C_{17}H_{14}O_3$ enthält nach beiden Formulierungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; sie läßt sich in der Tat in optisch-aktiver Form gewinnen¹⁾.

Das wichtigste Ziel dieser Untersuchungen ist die Gewinnung optisch-aktiver Spirane ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom, die eine neue, dem Allentypus zugehörige Klasse asymmetrischer Verbindungen vorstellen.

In dieser Hinsicht interessierte es uns zu sehen, ob die Säure wieder leicht in das Spiran zurückverwandelt werden könnte.

Eine Anhydrisierung in diesem Sinne erfolgt nun tatsächlich schon bei kurzem Erhitzen auf 220°, bei längerem auf 170°; und in ähnlicher Weise verwandelt sich der nicht in krystallisiertem Zustande gewonnene Methylester der Säure bei der Destillation im Vakuum unter Alkoholabspaltung zum größten Teil in das Spiran zurück²⁾.

Von den Reaktionen des Spirans haben wir weiter die mit alkoholischem Ammoniak untersucht. Es entsteht damit nicht analog der Alkaliwirkung das Amid der Säure von der Formel $C_{17}H_{15}O_2N$:

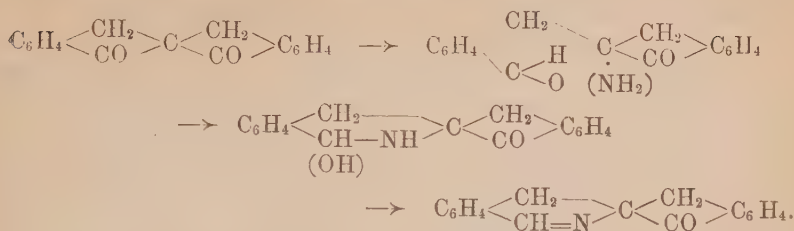


Zwar erhält man eine Substanz $C_{17}H_{15}O_2N$ als Nebenprodukt; aber sie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie beim Erwärmen auf 130° oder durch Behandlung mit kalter konzentrierter Salzsäure Wasser verliert und die gleiche Verbindung $C_{17}H_{13}ON$ liefert, die auch das Hauptprodukt der Reaktion bildet. Eine Wasserabspaltung im obigen Schema wäre aber allenfalls nur durch Übergang der Amid- in die Nitrilgruppe zu denken. Da auch beide Produkte

¹⁾ Durch Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton. H. L.

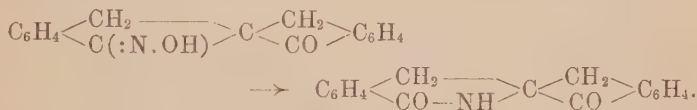
²⁾ Einen schon unter 100° erfolgenden Übergang in das Spiran habe ich bei dem Chlorid der Säure beobachtet. H. L.

mit Kalilauge kein Ammoniak entwickeln, so geben wir mit allem Vorbehalt folgende Deutung des Reaktionsverlaufes:



Es würde also unter Einschiebung eines Stickstoffatoms ein spiranartiges Dihydroisochinolinderivat, das (1)-Hydrindon-(3.4)-dihydro-isochinolin-(2.3)-spiran, entstehen.

Es sprechen übrigens Gründe dafür, daß auch bei der Oximierung ein ähnlicher Vorgang stattfindet, und daß das primär entstehende Monoxim sich nach folgendem Schema in ein Derivat des Hydro-isocarbostyrils (oder Carbostyrils) umwandelt:

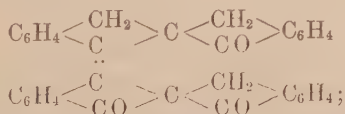


Schließlich ist noch ein Nebenprodukt der Spirandarstellung zu erwähnen, das bei der Destillation des Dibenzylmalonylchlorids mit Aluminiumchlorid unter anderen Bedingungen, nämlich unter gewöhnlichem Druck, beobachtet worden ist.

Es entsteht dabei in einer Menge von 3 % ein intensiv roter Körper, dessen Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_3$ einem einfachen Anhydrid aus zwei Molekülen Spiran entspricht.

In der Tat erhielten wir die Substanz in der entsprechenden Ausbeute, als wir das fertige Spiran mit Aluminiumchlorid destillierten.

Die Formel der Substanz dürfte demnach die folgende sein:



man würde durch weitere Wasserabspaltung zu einem eigentümlichen Chinon gelangen müssen.

Die Farbe der Substanz entspricht der des Anhydro-lis-diketo-hydrindens und ist wohl der eigentümlichen Anordnung der Doppelbindungen zuzuschreiben; jedoch fehlt uns noch eine sichere Erklärung für die Tatsache, daß das Produkt sich in wäßrigem Ammoniak und Alkalien mit violetter Farbe löst.

Dibenzyl-malonsäureester und -säure.

Die Darstellung des Esters erfolgte in der üblichen Weise in zwei Stufen. Die Ausbeute an dem unter 23 mm bei 234—235° siedenden Dibenzylderivat betrug 84—87 % der Theorie.

Für die Verseifung des Esters gibt es keine völlig befriedigende Vorschrift¹⁾; wir beschreiben deshalb unsere Arbeitsweise:

170 g Ester ($\frac{1}{2}$ Mol.) wurden gelöst in 340 ccm heißem Alkohol. Dazu fügte man unter Erhitzen auf dem Wasserbad im Laufe einer Viertelstunde drei Äquivalente 7.5-n. Kalilauge gleich 194 ccm. Man dampfte dann den Alkohol auf dem Wasserbad ab (1 Std.) und versetzte mit 300 ccm Wasser, wobei das abgeschiedene ölige Salz völlig in Lösung ging. Die klare Flüssigkeit wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden im Ölbad von 140—150° gekocht, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ohne Kühlung mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure (150 ccm) versetzt. Dabei fiel ein bald fast ganz erstarrendes Produkt aus, das abgesaugt, mit kaltem, salzsaurem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Zur Entfernung der beigemengten Dibenzylessigsäure wurde das Rohprodukt zweimal mit je 3 Teilen Ligroin vom Sdp. 90° auf dem Wasserbad einige Zeit digeriert. Die Dibenzyl-malonsäure blieb als farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 175° in einer Ausbeute von 83—86 g oder etwa 60 % der Theorie zurück.

Aus dem Ligroin krystallisierten in der Kälte gegen 36 g oder 30 % der Theorie an Dibenzyl-essigsäure, die noch geringe Mengen der Malonsäure enthielt.

Als für die Isolierung der Dibenzylmalonsäure wichtige Eigenschaften führen wir folgende an: Die Substanz ist auch in kochendem Ligroin (Sdp. 90°) kaum löslich, während die Dibenzylessigsäure davon äußerst leicht aufgenommen wird, da die Temperatur der Flüssigkeit über ihrem Schmelzpunkt liegt. Die Dibenzylmalonsäure ist in reinem, kaltem Wasser löslich, etwa 1.3:100, in heißem 2.4:100. Auf Zusatz von sehr wenig Salzsäure fällt sie jedoch sofort fast völlig in dünnen Prismen aus, ein Vorgang, der auf Ionisationserscheinungen beruhen mag.

Dibenzyl-malonylchlorid.

31.2 g Dibenzylmalonsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in einem geräumigen Destillierkolben mit 31 ccm Chloroform oder Phosphorylchlorid übergossen. In die auf 0° abgekühlte Mischung trug man im Laufe von 5 Minuten 50 g Phosphorpentachlorid ($\frac{2}{100}$ Mol.) ein, das in einer Viertelstunde fast ganz unter Salzsäureentwicklung verschwand. Der Rest ging bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad und Umschütteln in Lösung. Dann destillierte man im Vakuum Chloroform

¹⁾ Bischoff und Siebert, A. **239**, 100; Thomas, R. **6**, 88; Lellmann und Schleich, B. **20**, 439 [1887]; Perkin, Soc. **47**, 821.

und Oxychlorid ab und trieb durch längeres Erhitzen im Bade von 160° das überschüssige Pentachlorid völlig in das Ablaufrohr. Der fast farblose Rückstand wurde in einen kleineren Kolben übergeführt unter Nachspülen mit trockenem Äther, nach dessen Entfernung das Chlorid zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte.

Es ging unter 17 mm bei $216\text{--}218^{\circ}$, unter 32 mm bei $232\text{--}235^{\circ}$ als gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit über, die sofort zu langen, farblosen Nadeln erstarrte. Ausbeute 32 g oder 90 % der Theorie. Durch Steigerung der Badtemperatur wurde noch ein höher siedender Körper in den Ansatz des Kolbens getrieben, worin er schon in der Wärme erstarrte. Seine Menge betrug 0.5—2 %; sein Schmelzpunkt lag bei 174° .

Zur weiteren Reinigung wurde das Chlorid mit dem doppelten Volumen kaltem Petroläther digeriert. Die zurückbleibenden, langen, farblosen Nadeln oder Prismen trocknete man im Vakuum über Schwefelsäure.

0.1802 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2251 g Sbst.: 0.2000 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (321). Ber. C 63.58, H 4.36, Cl 22.12.

Gef. » 63.05, » 4.66, » 21.98.

Das Chlorid schmilzt bei $68\text{--}69^{\circ}$. Es ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer nur in Petroläther.

Das Chlorid gab, in Äther gelöst und mit trockenem Ammoniak behandelt, das Amid in guter Ausbeute. Dieses bildet, aus Alkohol krystallisiert, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. $198\text{--}199^{\circ}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 9.92. Gef. 10.03.

Das Anilid wurde in ähnlicher Weise hergestellt und für die Analyse aus Alkohol umgelöst. Es schmilzt bei $196\text{--}197^{\circ}$ und krystallisiert in Nadeln.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.38.

Durch Kochen mit Alkohol wurde das Chlorid in den Ester verwandelt, der bei der Verseifung mit Kalilauge wieder Dibenzylmalonsäure neben Dibenzylelessigsäure lieferte.

Bis-(1)-hydrindon-(2.2)-spiran (S. 191).

Das oben erwähnte feste Nebenprodukt bei der Bereitung des Chlorids war chlorfrei und aus diesem durch Salzsäureabspaltung entstanden. Eine solche war in der Tat zu beobachten, als man das Chlorid längere Zeit am besten im schwachen Vakuum auf $250\text{--}270^{\circ}$ erhitze. Die Flüssigkeit färbte sich dabei mehr und mehr dunkel, und als man nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter 20 mm destillierte, erhielt man neben viel unverändertem Chlorid wieder eine kleine Fraktion (etwa 3—5 %) der chlorfreien Substanz vom Schmp. $173\text{--}174^{\circ}$. Sie

wurde zuerst mit Petroläther von Säurechlorid befreit, dann zweimal aus 10 Tln. heißem Benzol umkrystallisiert. Für die Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{12}O_2$ (248). Ber. C 82.26, H 4.84.
Gef. » 81.77, 82.18, 82.16, » 4.74, 5.16, 5.02.

Das Präparat ist sehr schwer löslich in kochendem Ligroin; es krystallisiert daraus zuerst in feinen Nadeln, die sich später in massive, prismatische Krystallkörner verwandeln. Ebenso erfolgt die Abscheidung aus heißem Äthyl- und Amylalkohol, worin die Substanz ziemlich leicht löslich ist, wie auch in heißem Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, Eisessig. Wenig wird sie von warmem Äther und Petroläther aufgenommen.

Zwei einzelne Krystalle aus Benzol waren in 1—2-prozentiger Eisessiglösung gegen das polarisierte Licht völlig inaktiv.

Durch Behandlung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung konnte das Spiran nicht erhalten werden, wohl aber in befriedigender Ausbeute auf folgendem Wege.

65 g Dibenzylmalonsäure wurden in das Säurechlorid verwandelt. Dieses wurde nach Entfernung der Phosphorchloride ohne Fraktionierung in der Kälte mit etwa 2 % Aluminiumchlorid versetzt. Man erhitzte unter vermindertem Druck allmählich im Sandbad, so daß die eintretende Gasentwicklung nicht zu heftig wurde. Man steigerte schließlich die Temperatur bis über 320° und trieb mit Hilfe der freien Flamme das unter 12 mm bei 255—257° (korr.) destillierende, aber sofort zum größten Teil erstarrende Öl in die angeschmolzene Vorlage. Das Produkt wurde mit heißem Benzol herausgespült, und man erhielt es teils beim Abkühlen, teils nach dem Konzentrieren als kaum gefärbtes, schweres Krystallpulver. Ausbeute an Spiran vom Schmp. 174° 17.3 g oder 30 % der Theorie. In der Benzol-Mutterlauge befand sich ein zweiter krystallisierbarer Körper, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Bis-(1)-hydrindon-(2.2)-spiran-bis-phenylhydrazon.

2.5 g Spiran wurden mit 100 cem absolutem Alkohol, 5 g Phenylhydrazin und 10 g entwässertem Acetat 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann goß man die Mischung in verdünnte Essigsäure. Den entstandenen gelben Niederschlag extrahierte man mit 40 und 30 cem heißem Alkohol, wobei ein farbloses, sandiges, bei 199—200° schmelzendes Pulver zurückblieb (2.7 g). Für die Analyse wurde es aus heißem Benzol umkrystallisiert.

$C_{29}H_{24}N_4$. Ber. C 81.30, H 5.61, N 13.09.
Gef. » 81.25, » 5.72, » 12.63, 12.90.

Das Hydrazon schmilzt bei 200—201° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Es ist in heißem Alkohol wenig löslich und krystallisiert daraus

ebenso wie aus Benzol in farblosen Prismen. In Aceton ist es leicht, in Chloroform ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe unter tiefer gehender Zersetzung. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Oximierung des Spirans.

1 g Spiran wurde mit 80 ccm absolutem Alkohol, einer mit 4 Molekülen 7.5-*n*. Kalilauge (2.15 ccm) versetzten Lösung von 8 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat (2¼ g) in 2 ccm Wasser und mit 8 Molekülen trockenem Natriumacetat (2.7 g) 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann verdünnte man ohne Rücksicht auf den Niederschlag mit Wasser auf 500 ccm und saugte den amorphen, flockigen Niederschlag ab (0.5 g). Dieser gab mit wenig Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rotviolette Farbreaktion; er war in diesem Zustand auch in Kalilauge und in 5-*n*. Salzsäure löslich. Beim Übergießen mit 5 ccm Äther ging das Produkt in Lösung, um sich alsbald wieder krystallisiert abzuscheiden (0.3 g vom Schmp. 211°). Es wurde für die Analyse aus etwa 80 Volumteilen Benzol umgelöst. Die erhaltenen kleinen Blättchen hatten den Schmp. 214—215°; sie zeigten die Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr und lösten sich weder in verdünnter Lauge noch Säure.

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263). Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.33.

Gef. » 77.08, 77.12, » 4.79, 4.94, » 5.41.

Das Präparat ist in heißem Alkohol und Essigester ziemlich leicht löslich, ebenso in Äther, schwer in heißem Benzol, kaum in kochendem Wasser. In Chloroform und Aceton löst es sich sehr leicht, in heißem Ligroin äußerst wenig.

Die ätherische Lösung des Rohproduktes lieferte, eingedunstet und mit Benzol aufgenommen, noch 0.1 g des gleichen, aber weniger reinen Körpers.

Säure $C_{17}H_{14}O_3$ aus dem Spiran.

1 g Spiran wurde in 30 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad völlig gelöst und mit 0.5 ccm 10-*n*. Natronlauge (1.25 Mol) versetzt. Meist erfolgte während des 1-stündigen Kochens eine Abscheidung schöner, glänzender Prismen. Sie wurden nach kurzem Stehen in Eis abfiltriert. Ihre Menge war 0.85 g, und durch Konzentrieren der Mutterlauge wurden noch 0.3 g gewonnen, so daß die Ausbeute fast quantitativ ist.

Die Substanz war ein Natriumsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch überschüssige Natronlauge als ölig, bald erstarrender Niederschlag gefällt wird. Es ist in heißem Aceton nur sehr wenig löslich, ebenso in absolutem Alkohol; mehr in gewöhnlichem, woraus es zur Entfernung geringer Mengen von Soda für die Analyse umkrystallisiert wurde.

0.1884 g getr. Sbst.: 0.0448 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Na}$ (288). Ber. Na 7.98. Gef. Na 7.72.

Als das Salz mit 3 Molekülen *n*-Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt und zur Trockne verdampft wurde, blieb es, abgesehen von einer geringen Violettfröbung, unverändert, da es beim Ansäuern dieselbe Säure lieferte.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Salz in 20 Tln. Wasser gelöst und mit überschüssiger 5-*n*. Salzsäure versetzt. Es fiel ein harziger Niederschlag aus, der bald krystallinisch erstarrte. Er wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Für die Analyse wurde die Säure zweimal aus heißem Benzol umkrystallisiert; die oktaedrischen Krystalle wurden im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266). Ber. C 76.69. H 5.26.
Gef. » 77.03, 76.69, » 5.34, 5.46.

0.1094 g Sbst., in wenig Alkohol gelöst, neutralisierten 4.1 cem $\frac{N}{10}$ -Natronlauge (ber. für 1 NaOH 4.1 cem).

Die Säure schmilzt bei $140\text{--}142^\circ$ und entwickelt gegen 220° Gas. Sie ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Essigsäure, Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform. Sie krystallisiert aus diesen Mitteln meist in schönen, massiven Prismen. In Äther und heißem Benzol ist sie ziemlich leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Rückverwandlung der Säure in das Spiran.

Das beim Erhitzen der Säure auf 220° entwickelte Gas enthielt keine Kohlensäure; es bestand völlig aus Wasserdampf. Diese Anhydrierung erfolgt auch bei tieferer Temperatur; bei 150° wurden in 4 Stunden 4.2 % abgegeben, bei 170° in 3 Stunden 6.3 %, während für ein Molekül 6.77 % berechnet sind. Die erhitzte, bräunlich gefärbte Masse erstarrte in der Kälte. Durch Krystallisation aus Benzol wurden daraus $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge an farblosem Spiran vom Schmp. $173\text{--}174^\circ$ gewonnen.

Methylester der Säure.

Das aus 2 g Spiran dargestellte Natriumsalz wurde in wäbriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Man erhielt ein schwerlösliches weißes Silbersalz, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dann wurde es in einer mit Glasperlen beschickten Flasche mit trockenem Äther und einem Überschuß von Jodmethyl zusammengebracht und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das entstandene Jodsilber wurde abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen.

Die ätherischen Lösungen ließen beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein gelblichgrün gefärbtes, zähes Öl zurück, das in Alkohol und Äther leicht, in Petroläther kaum löslich war, ebensowenig in Sodalösung.

Die Krystallisation des Öles gelang nicht, deshalb wurde es unter 12 mm Druck destilliert. Es zeigte jedoch keinen bestimmten Siedepunkt, zersetzte sich offenbar von 200° an unter Aufschäumen und ging bis 265° zum größten Teil über.

Das gelbgraue, gallertartige Destillat hinterließ beim Aufnehmen in 10 ccm Alkohol etwa 0.8 g eines krystallisierten Körpers, der nach dem Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften zurückgebildetes Spiran war.

Der in Alkohol lösliche Teil stellte wieder ein zähes, nicht zur Krystallisation zu bringendes Öl dar.

Bis-hydrindon-spiran und alkoholisches Ammoniak:

Bildung der Körper $C_{17}H_{13}ON$ und $C_{17}H_{15}O_2N$.

2 g Spiran wurden mit 30 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem, absolut-alkoholischem Ammoniak 6 Stunden im Rohr auf 125—130° erhitzt. Nach dem Erkalten waren glänzende, lange, gelbliche Nadeln abgeschieden. Man goß die gelbe Mutterlauge ab und wusch die Krystalle mit Alkohol. Ihre Menge betrug 1.55 g, und durch Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade wurden noch 0.15 g gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 10 Tln. kochendem Eisessig erhielt man farblose, massive Tafeln oder Würfel vom Schmp. 246—248° (Bräunung), die für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{17}H_{13}ON$ (247). Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67.
Gef. » 82.43, 82.17, 82.53, » 5.65, 5.35, 5.38, » 5.57.

Die Substanz löst sich in etwa 6 Tln. kochendem Eisessig; bei der Krystallisation durch Verdunstung z. B. in der Saugflasche oder aus der sehr verdünnten Lösung scheiden sich feine Nadeln ab, die leicht wieder in die erwähnten massiven Krystalle sich verwandeln. In heißem Benzol, Chloroform und Alkohol ist die Substanz schwerer löslich, sie fällt in massiven sechsseitigen Tafeln aus; in Äther ist sie sehr wenig löslich. Von konzentrierter Salzsäure wird sie ziemlich schwer aufgenommen und scheidet sich beim Verdünnen unverändert wieder ab. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt sie kein Ammoniak. Erhitzt man eine Probe mit wenig Natrium, so erhält man beim Aufnehmen der Schmelze in Alkohol eine rubinrote Lösung.

Die letzte Mutterlauge von der Darstellung des eben beschriebenen Körpers wurde zum Sirup eingedampft. Dieser wurde mit wenig Benzol aufgenommen, aus dem sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag abschied. Er stellte, von der dunklen Lauge durch Filtration getrennt und mit wenig kaltem Benzol nachgewaschen,

ein graugelbes Pulver vom Schmp. 120° dar. Man erhielt jedoch nur 0.1 g. Eine größere Ausbeute, nämlich 0.6 g (neben 1.2 g des Produktes I), ergab sich, als 2 g Spiran nicht mehr als zwei Stunden und nur auf $105\text{--}115^{\circ}$ mit Alkohol und Ammoniak erhitzt wurden. Das Rohprodukt wurde für die Analyse einige Male aus etwa 20 Volumteilen heißem Benzol umkrystallisiert. Die abgeschiedenen Blättchen von faßähnlichem Umriß wurden über Schwefelsäure und dann bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet:

0.1022 g Sbst.: 0.2890 g CO_2 , 0.0522 g H_2O .

• $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (265). Ber. C 76.98, H 5.67, N 5.28.

Gef. » 77.12, » 5.73, » 4.99.

Die Substanz schmilzt rasch erhitzt bei $124\text{--}128^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

Sie löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Aceton, schwer in Äther.

Sie wird leicht von konzentrierter Salzsäure aufgenommen; beim Verdünnen bildet sich ein Niederschlag, ebenso auch bei längerem Stehen. Dieser hat jedoch den Schmelzpunkt des Produktes I.

Bei einem derartigen Versuch wurden 0.2 g in 6 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gelöst. Nach 5 Minuten verdünnte man mit 6 ccm Wasser und kochte 10 Minuten. Dabei und bei weiterem Wasserzusatz krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Es wurde aus viel heißem Alkohol umgelöst. Die feinen, glänzenden, kurzen Prismen schmolzen bei $246\text{--}248^{\circ}$ und gaben folgende Zahlen:

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 82.59, H 5.26.

Gef. » 82.08, » 5.52.

Die gleiche Umwandlung erfährt die Substanz beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt.

Anhydro-bis-hydrindon-spiran.

Dieses Produkt wurde beobachtet, als die katalytische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Dibenzylmalonylchlorid und die Destillation unter gewöhnlichem Druck vorgenommen wurde.

Das Chlorid aus 56 g Säure wurde in mehrere Kolben verteilt, mit 4% Aluminiumchlorid versetzt und rasch über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Bei $330\text{--}350^{\circ}$ ging ein gelbrotes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte.

Das ziegelrote Rohprodukt wurde in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der größte Teil des darin enthaltenen Bis-hydrindon-spirans aus, ein weiterer nach dem Einengen auf $\frac{1}{3}$ des anfänglichen Volumens. Der Rest wurde aus dem eingedampften Filtrat durch Aufnehmen mit 50 ccm heißem

Benzol entfernt. Es blieb ein alizarinroter Körper zurück, der, aus Eisessig umkrystallisiert, scharf bei 256—257° schmolz und schöne, hellrote Nadeln bildete. Ausbeute 1.2 g.

0.0788 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₃₄H₂₂O₃. Ber. C 85.36, H 4.60.

Gef. » 84.80, 84.97, » 4.79, 4.58.

Die Substanz ist in Petroläther nicht löslich, wenig in Äther, heißem Benzol, Alkohol (mit rein gelber Farbe), mehr in warmem Chloroform, Aceton und Eisessig.

Sie wird von wäßrigen Ammoniak mit blauvioletter Farbe aufgenommen und fällt beim Abdunsten der Base oder beim Ansäuern unverändert wieder aus. Sie löst sich ebenso in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung.

Erhitzt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Zinkstaub, so entfärbt sie sich.

Eine nahe Beziehung des roten Körpers zum Spiran machen folgende Versuche wahrscheinlich:

2 g Spiran wurden mit 0.2 g Aluminiumchlorid unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das ziegelrote Destillat wurde wie oben behandelt. Ausbeute an rotem Produkt: 0.15 g.

2 g Spiran wurden mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat destilliert. Aus dem Übergegangenen wurde eine sehr geringe Menge (< 0.1 g) des roten Körpers isoliert.

26. Hermann Leuchs und J. F. Brewster: Über Derivate und Abbauprodukte des Brucinolons und über die Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure.

(XIV. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. H. Leuchs.)

Das Material für die meisten der hier beschriebenen Versuche bildete das Brucinolon, das man aus der Brucinonsäure auf dem Wege über die Brucinolsäure erhält. Diese Art der Bildung der Substanz läßt jedoch die Frage nach ihrer Einheitlichkeit aufwerfen.

Denn die Reduktion der Ketogruppe der optisch-aktiven Brucinonsäure kann infolge Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms theoretisch zwei stereoisomere Formen der Brucinolsäure liefern. Wir haben deshalb diese Säure in einzelne Fraktionen

zerlegt und diese optisch und krystallographisch untersucht. Auf diese Weise haben wir feststellen können, daß nur die isomere sogenannte Dihydro-brucinonsäure sich als weiteres Produkt in geringen Mengen vorfindet, die stets neben der Brucinonsäure bei der Oxydation des Brucins entsteht. Sie ist jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht mit völliger Sicherheit aus der Brucinonsäure zu entfernen, und deshalb ist nicht zu entscheiden, ob sie schon vorher der Brucinonsäure beigemengt war oder erst bei der Reduktion aus ihr entstanden ist.

Jedenfalls aber haben wir die Dihydrosäure auch bei der Verarbeitung sehr sorgfältig gereinigter Präparate der Ketosäure in nicht unbedeutender Menge (bis 7%) erhalten.

Wir sind schließlich doch zu der bestimmten Ansicht gekommen, daß die Dihydro-brucinonsäure mit der Brucinolsäure stereoisomer ist in Bezug auf die sekundäre Alkoholgruppe; denn der hauptsächlichste Einwand chemischer Natur, der erhoben worden ist, konnte nun beseitigt werden. Die Dihydrosäure hatte sich nämlich gegen wenig überschüssige, verdünnte Natronlauge in der Kälte als beständig erwiesen, während die Brucinolsäure dadurch glatt in Brucinolon und Glykolsäure gespalten wird. Dieser Unterschied wurde auch von uns benutzt, um den Gehalt der Brucinolsäure an Dihydrosäure festzustellen. Diese Bestimmungen können aber nicht ganz richtig sein, denn es wurde nun gefunden, daß auch die Dihydrosäure eine ähnliche Spaltung erleidet. Auch sie liefert, in der Kälte allerdings in recht geringer Menge und erst nach längerer Zeit, ein neutrales Produkt, das nur beim Kochen mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Lauge in guter Ausbeute sich bildet. Der neue Körper, den wir Iso-brucinolon nennen, entsteht nach folgender Gleichung neben Glykolsäure:



Demnach zeigen beide Säuren wohl einen quantitativen Unterschied, verhalten sich aber qualitativ chemisch völlig gleich, und es liegt kein Bedenken mehr vor, sie als Stereoisomere anzusehen.

Tut man dies, so ergibt sich eine wichtige Folgerung für das Brucin selbst. Denn, da die Dihydro-brucinonsäure durch direkte Oxydation des Alkaloids entsteht, wird auch für dieses die Annahme einer sekundären Alkoholgruppe zur Notwendigkeit, wenngleich es nie gelungen ist, diese Funktion im Brucin nachzuweisen. In der Dihydro-brucinonsäure und im Isobrucinolon ist ihre Anwesenheit inzwischen auch auf direktem Wege durch Darstellung der Acetyl-derivate festgestellt worden¹⁾.

¹⁾ Durch Versuche des Hrn. Dr. Peirce, die im Zusammenhang mit anderen über das Isobrucinolon veröffentlicht werden sollen. H. L.

Für die Reinheit des Brucinolons kommt die Verunreinigung der Brucinolsäure durch Dihydro-brucinonsäure kaum in Betracht, da ihre Menge nur gering ist und sie unter den Bedingungen der Spaltung nur zum sehr geringen Teil Isobrucinolon liefert, das zudem schon bei einer Krystallisation aus Eisessig völlig in Lösung bleiben muß.

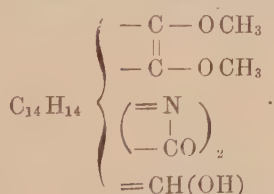
Davon unabhängig ist natürlich die Frage, ob reine Brucinolsäure als neutrales Spaltprodukt ein einheitliches Brucinolon gibt.

Dieses wurde früher charakterisiert vor allem durch sein Verhalten gegen polarisiertes Licht. Für das Rohprodukt war $\alpha_D^{20} = -30.1^\circ$, für das aus Eisessig umkrystallisierte konstant -32.1° .

Wir benutzten nun für die Spaltung nicht mehr $1\frac{1}{2}$ Moleküle Lauge, sondern nur noch $1\frac{1}{4}$ und erhielten etwa -34° bis -35° drehende Produkte. Dieser Unterschied mag bedingt sein durch größere Reinheit; aber vielleicht auch durch die nicht unbeträchtlichen Fehler der Ablesung oder die Einflüsse, die Lichtart und Konzentration auf $[\alpha]$ haben (vergl. exp. Teil).

Das ganz reine Brucinolon ist jedenfalls farblos; solche Präparate bekamen wir bei manchen Spaltungen als letzten Niederschlag; ferner bei der Rückbildung des Brucinolons aus dem Brucinolon-hydrat; diese hatten dann auch eine höhere Drehung (-37° bis -38°) und stellen vielleicht das reinste Brucinolon dar, wenngleich die höhere Drehung hier durchaus nicht einem höheren Grad der Einheitlichkeit entsprechen muß.

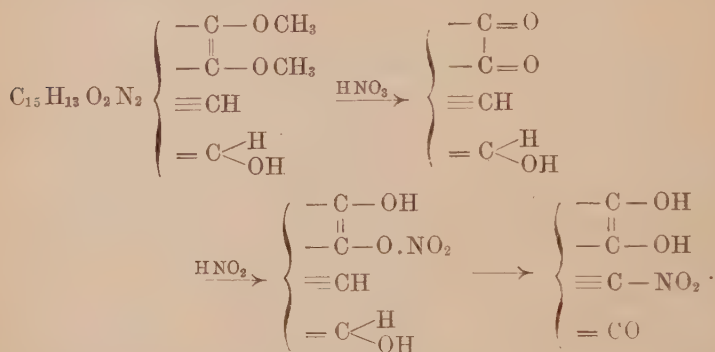
Die im Folgenden beschriebenen Versuche über Brucinolon erstrecken sich zunächst auf den Nachweis seiner Funktionen wie derjenigen seiner früher¹⁾ dargestellten Umwandlungsprodukte. Die Formel des Brucinolons läßt sich in dieser Weise auflösen:



Die auch in der Brucinolsäure vorhandene sekundäre Alkoholgruppe haben wir charakterisiert durch die Darstellung eines esterartigen Derivates, des Acetyl-brucinolons. Ebenso gab sich diese Gruppe im Bis-apo-methyl-brucinolon (früher Des-methyl-brucinolon genannt) durch die Aufnahme eines Acetylrestes zu erkennen, während zwei weitere in die aus den Methoxylgruppen entstandenen Phenolhydroxyle eintraten.

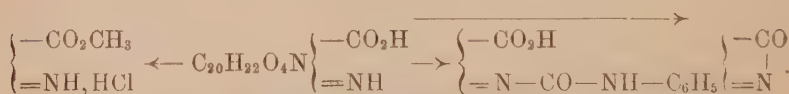
¹⁾ B. 42, 3708 [1909].

Die Einwirkung konzentrierter Salpetersäure führte ebenso wie die der verdünnten zu einer Entmethylierung des Brucinolons. Sekundär erfolgte aber unter Reduktion des zuerst entstandenen Chinons der Eintritt einer Nitrogruppe. Gleichzeitig aber wurden, wie es scheint, zwei Wasserstoffatome wegoxydiert, die vermutlich der Alkoholgruppe entstammten. Folgendes Schema soll diese Vorgänge verdeutlichen:



Im schon erwähnten, früher dargestellten Brucinolon-hydrat I, in dem eine Gruppe $=\text{N}-\text{CO}-$ des Brucinolons aufgespalten sein soll zu $=\text{NH}\text{HO}_2\text{C}-$, haben wir die Imidogruppe charakterisiert, erstens durch die Wasserabspaltung beim Erhitzen, wobei sich das Ausgangsmaterial zurückbildete; und zweitens durch ihre Vereinigung mit Phenylisocyanat, wobei eine in Säuren nicht mehr lösliche Phenylureidosäure entstand.

Die Carboxylgruppe des Brucinolon-hydrats I haben wir nachgewiesen durch die Darstellung eines Äthyl- und Methylesters in Form der salzsauren Salze:



Um die nach der Theorie im Brucinolon noch vorhandene zweite Säureamidgruppe festzulegen, haben wir in ähnlicher Weise wie beim Strychninolon die Produkte der Salzsäurespaltung sorgfältig untersucht, ohne jedoch hier die Anwesenheit eines zweiten isomeren Brucinolon-hydrat-Hydrochlorids feststellen zu können.

Ein Isomeres konnten wir aber in anderer Weise gewinnen.

Bei der Spaltung der Brucinolsäure entsteht ein Nebenprodukt ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ ¹⁾), das also die gleiche Zusammensetzung hat wie

¹⁾ B. 42, 776, 3707 [1906].

das Brucinolon-hydrat, sich aber chemisch von ihm durch die fehlende Neigung, mit Säuren in der Kälte Salze zu bilden, unterscheidet. Dieses Produkt konnte durch Erhitzen mit 5-n. Salzsäure in ein Salz übergeführt werden, aus dem nun durch Natronlauge nicht mehr die ursprüngliche Substanz zurückgewonnen, sondern eine dem Brucinolon-hydrat durchaus analoge isomere Base erhalten wurde. Wir bezeichnen sie im Gegensatz zu diesem als Hydrat II. Sie unterscheidet sich vom Hydrat I durch ihre geringe Neigung zur Wasserabspaltung, die erst bei sehr hoher Temperatur und in wenig glatter Weise erfolgt.

Die Ursache der Isomerie der zwei Hydrate sehen wir darin, daß bei ihnen verschiedene Säureamidgruppen des Brucinolons aufgespalten sind.

Eine Stütze dafür gibt die Tatsache, daß das Nebenprodukt $C_{21}H_{24}O_6N_2$, mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Lauge in der Wärme behandelt, sich zur Hälfte in Brucinolon verwandelt, woraus die nahen Beziehungen dieser beiden Substanzen hervorgehen.

Die Erörterung der doppelten Isomerie der Hydrate mit dem Nebenprodukt $C_{21}H_{24}O_6N_2$ wollen wir verschieben, bis dieses und ferner auch das Isobrucinolon näher untersucht ist, das jedenfalls neue Isomere liefern wird.

Neben der Charakterisierung der einzelnen Gruppen des Brucinolons verfolgten wir den Zweck, damit Derivate zu gewinnen, die einen weiteren Abbau ermöglichen sollten.

Mit Erfolg haben wir dazu das Acetylderivat benutzt. Die Anwendung der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat und Aceton auf Brucinolon bietet aus zwei Gründen Schwierigkeiten: Der erste besteht in der äußerst geringen Löslichkeit in Aceton, der zweite darin, daß die Alkoholgruppe des Brucinolons neben anderen Stellen einen weiteren Angriffspunkt bietet.

Beide Mängel fallen bei Verwendung des Acetylderivates weg, in dem die Alkoholgruppe durch Veresterung geschützt, und das in Aceton auch in der Kälte ziemlich löslich ist.

Durch Oxydation in der angegebenen Weise haben wir daraus in einer Ausbeute von etwa 15% eine Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$ erhalten, deren Formel abgeleitet ist unter der Voraussetzung einer nahen Beziehung zum Ausgangsmaterial, und die deshalb noch acetyliert sein muß:

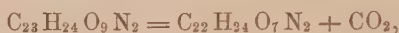


Für die Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff ist die wahrscheinlichste Annahme die, daß folgende Gruppierung oxydiert wird:

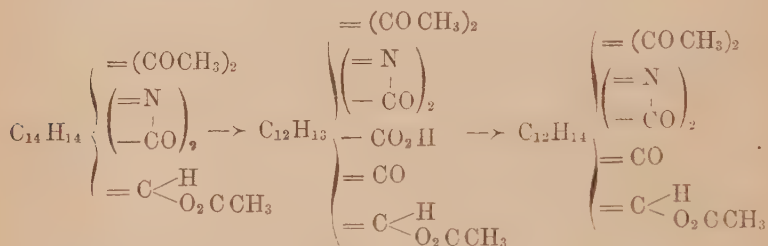


In der Tat scheint die neue Säure eine Ketosäure zu sein; denn sie gibt mit Eisenchlorid in Alkohol die braunrote Färbung der Keto-Enole.

Die Säure ist ziemlich leicht zersetzlich; sie wird z. B. schon durch kalte Sodalösung völlig verändert und ebenso durch Erhitzen. Die in letzterem Falle eintretende Umwandlung, die langsam bei 135°, schneller beim Schmp. 160° erfolgt, konnte aufgeklärt werden. Sie beruht auf einer Abspaltung von Kohlendioxyd, und nach der Gleichung:



bildet sich dabei ein gut krystallisierendes neutrales Produkt der angegebenen Formel. Den Abbau des Acetyl-brucinolons stellen folgende wahrscheinliche Strukturformeln dar:



Daß die leichte Abgabe von Kohlendioxyd auf der α - oder β -Stellung der Ketogruppe zum Carboxyl beruht, ist wenig wahrscheinlich, denn in diesem Falle könnte der Angriff der Oxydation nicht nach obigem Schema erfolgt sein; näher liegt es, das Carboxyl in β -Stellung zu einer der Säureamidgruppen anzunehmen:



Wir hoffen, das neue allerdings ziemlich schwer zugängliche Abbauprodukt des Brucins in glatter Weise in einfachere Bruchstücke zerlegen zu können, durch Aufspaltung der vorhandenen Säureamidgruppen oder auch durch die einer neuen, die sich vielleicht aus seinem Oxim durch Beckmannsche Umlagerung wird erzeugen lassen.

Die Übertragung der Abbaureaktionen auf das Strychninolon soll ferner die hier gefundenen Ergebnisse bestätigen, deren theoretische Deutung wir nur als vorläufige betrachten.

Darstellung der Dihydro-brucinon- und Brucinon-säure¹⁾.

100 g getrocknetes Brucin werden in 2½ l wasserfreiem reinem Aceton unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wird in einer

¹⁾ Vergl. B. 41, 1713, 1714 [1908].

Eis-Kochsalz-Mischung möglichst stark, auf etwa -15° bis -18° , abgekühlt und im Laufe von 3—4 Stunden unter fortwährendem Turbinieren mit 135 g Kaliumpermanganat ($10\frac{0}{2}$) in drei Portionen versetzt. Die zuletzt eingetragene Menge Permanganat wird in ungefähr 4 Stunden völlig verbraucht, wenn man die Lösung ganz allmählich auf 0° sich erwärmen läßt. Man kann dann entweder über Nacht stehen lassen oder den Manganschlamm sofort abfiltrieren, mit Aceton nachwaschen und einigermaßen trocken saugen. Den isolierten Niederschlag muß man aber alsbald weiter verarbeiten. Man trägt ihn ein in eine eiskalte Lösung von schwelliger Säure in $\frac{3}{4}$ —1 l Wasser und leitet weiter Schwefeldioxyd in die gekühlte Flüssigkeit, bis der Braunstein völlig verschwunden ist. Die Lösung muß überschüssige schwefelige Säure enthalten, damit sich kein Mangansulfid abscheidet. Stets erhält man jedoch eine Krystallisation von Kaliumdithionat.

Man dekantiert die Hauptmenge der Lösung von diesem, den Rest filtriert man auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser nach.

Da der Dithionat-Niederschlag häufig mehr oder weniger Dihydro-brucinonsäure enthält, nimmt man ihn in 200—300 ccm warmem Wasser auf und saugt das eventuell ungelöst bleibende leichte Pulver der Dihydrosäure in der Wärme ab. Die dekantierte und filtrierte erste Lösung wird mit etwa 400 ccm Chloroform ausgeschüttelt, dann noch zweimal mit je 200 ccm. Man läßt dieses ohne Rücksicht auf vollständige Trennung schnell ab, da sich sonst infolge des Auftretens eines feinen Niederschlags eine lästige Emulsion bildet.

Die Chloroformauszüge bleiben über Nacht im Scheidetrichter stehen, dann lassen sie sich von der wäßrigen Schicht und durch Filtration durch eine geräumige Nutsche vom Niederschlage trennen. Die Verbindung der Saugflasche mit der Vakuumpumpe wird nach Erzeugung des Unterdruckes abgesperrt, damit das Verdunsten des Chloroforms vermieden wird. Der mit Chloroform nachgewaschene Niederschlag besteht im wesentlichen aus Dihydro-brucinonsäure.

Zur Reinigung löst man sie in Wasser und Ammoniak, macht mit Essigsäure schwach sauer, filtriert von Manganoxiden ab und bringt sie durch weiteren Zusatz von Essigsäure wieder zur Abscheidung.

Der filtrierte Chloroformauszug wird ohne weiteres auf dem Wasserbade im Abzuge völlig eingedampft; den zurückbleibenden, braungelben Sirup nimmt man in 300—500 ccm heißem Wasser auf und versetzt die Mischung noch in der Hitze unter Umschütteln mit dem halben Volumen Essigester. Beim Abkühlen und Reiben erfolgt alsbald die Abscheidung farbloser Krystalle der Brucinonsäure, die nach mehrstündigem Stehen in Eis abfiltriert, mit kaltem Wasser und Essigester nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet

werden. Nach mehrtägigem Stehen des Filtrates bei 0° scheiden sich noch 1—3 g der Brucinonsäure ab.

Die Gesamtausbeute an Brucinonsäure, die noch etwas Dihydrosäure enthält, beträgt 25—29 g; die an Dihydro-brucinonsäure 5—7 g.

Darstellung der Brucinolsäure.

Zur Reduktion wurde gewöhnlich die nicht weiter gereinigte Brucinonsäure verwendet.

Die Reaktion wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ ausgeführt, nur ließ man das Amalgam auf die in Wasser suspendierte, nicht gelöste Säure einwirken, so daß es erst während der zweiten Hälfte der Operation des fortwährenden Zusatzes von Salzsäure bedurfte. Die schließlich angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, das nach dem Abfiltrieren von einer geringen Menge ausgefallener Dihydro-brucinonsäure teilweise verdampft wurde. Dabei krystallisierten gegen 80 % der angewendeten Menge an Brucinolsäure vom richtigen Schmp. 245° aus.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurden bei einem Versuch 26.5 g dieses Rohproduktes gelöst in 4 l kochendem Wasser. Die in der Kälte ausgefallene Fraktion I von 18 g bestand aus klaren, flächenreichen, massiven Krystallen, die schwaches Sintern von 230° an und den Schmp. 244—245° zeigten.

Die optische Drehung des Natriumsalzes in n_{10} -Lösung ergab $\alpha_D = -22.2'$, während früher $\alpha_D^{20} = -22^\circ$ gefunden worden war.

Eine zweite Fraktion von 4 g wurde durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum auf $1\frac{1}{2}$ l und Abkühlen gewonnen. Der Schmelzpunkt war der gleiche wie bei I, während $\alpha_D = -21.4^\circ$ beobachtet wurde.

Eine Fraktion III von 2 g aus der auf 600 ccm konzentrierten Lösung zeigte gleichfalls einheitliche, massive Krystalle, die allerdings nicht ganz klar waren, vom Schmp. 243—248° und der Drehung $\alpha_D = -18.4^\circ$.

Nach diesem Befund war Fraktion II etwas, III stärker verunreinigt durch eine schwächer oder rechtsdrehende Substanz. Diese war jedoch nichts anderes als die vielleicht schon im Ausgangsmaterial vorhandene Dihydro-brucinonsäure, die, in n_{10} -Lauge gelöst, so gut wie inaktiv ist, in noch mehr verdünnter Lauge jedoch nach rechts dreht. Wir haben sie nachgewiesen nach der Spaltung der Brucinolsäure in Brucinolon unter den später angegebenen Bedingungen, wobei die Dihydrosäure im wesentlichen (etwa zu 95 %)

¹⁾ B. 42, 774 [1909].

unverändert bleibt und aus der abfiltrierten, neutralen Salzlösung durch Ansäuern gewonnen wird.

Die Fraktion I lieferte so 0.7 % Dihydrosäure, Fraktion II gab 2 % und bei Fraktion III stieg ihre Menge auf 8 %. Aus diesen Zahlen geht der Parallelismus von Drehungsverminderung bei den verschiedenen Fraktionen der Brucinolsäure mit ihrem Gehalt an Dihydrosäure hervor.

Um zu entscheiden, ob die Dihydrobrucinonsäure erst bei der Reduktion der Brucinonsäure entsteht, haben wir diese möglichst gereinigt:

1. Sie wurde zuerst aus Chloroform durch Konzentrieren und starkes Abkühlen unkrystallisiert, dann noch aus 6 Tln. heißem Eisessig und in beiden Fällen gut ausgewaschen. Die Reduktion von 11 g dieser Säure lieferte ein Produkt, aus dem sich 0.4 g Dihydrosäure direkt und 0.35 g nach der Spaltung zu Brucinolon isolieren ließen.

2. Ein zweimal durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser gereinigtes Präparat, wodurch sich seine Menge auf $\frac{1}{3}$ verminderte, gab nach der Spaltung zu Brucinolon 4 % Dihydrosäure¹⁾.

Darstellung des Brucinolons.

Die Spaltung der Brucinolsäure wird besser als mit 1.5 Molekülen *n*-Natronlauge mit 1.25 Molekülen ausgeführt. Die Ausbeute an Brucinolon beträgt bei Verwendung einer reinen Säure 78—79 % von deren Menge, während 83 % berechnet sind, die an Nebenprodukt 3.5 %. Sie vermindern sich natürlich entsprechend dem Gehalt des Ausgangsmaterials an Dihydrobrucinonsäure.

Das Rohprodukt zeigte wie früher eine spezifische Drehung von etwa -30° ; das mit 30 Volumteilen absolutem Alkohol ausgekocht und aus heißem Eisessig umkrystallisierte, gegen 270° schmelzende Brucinolon eine höhere als das ehemals gewonnene, unscharf gegen 282° sich verflüssigende Präparat:

$$[\alpha]_D^{22} = -\frac{1.76 \cdot 100}{4.78 \cdot 1.06} = -34.7^\circ.$$

Von den Umständen, die $[\alpha]$ beeinflussen können, spielen die Temperatur in den gegebenen Grenzen und die Zeit keine Rolle.

¹⁾ Nach einem Versuch des Hrn. Dr. Peirce.

Wohl ist dies aber der Fall mit der Konzentration. Für das gleiche Präparat wurde nämlich gefunden:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = - \frac{0.82 \cdot 100}{2.38 \cdot 1.055} = - 32.6^{\circ}.$$

Ferner vermindert sich auch die Drehung bei Verwendung von Auerlicht, das durch Bichromatlösung filtriert ist:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = - \frac{1.68 \cdot 100}{4.78 \cdot 1.06} = - 33.1^{\circ}.$$

Nach einem zweiten Verfahren der Reinigung, das weniger verlustreich ist, wird die mit Alkohol ausgekochte Substanz bei -10° in 8 Tln. konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Zusatz des 5-fachen Volumens Wasser zu $\frac{9}{10}$ wieder erhalten in einheitlichen, schwach grünlich-gelben Prismen, die frei von Chlor sind und deren Drehung bei wiederholtem Umlösen konstant bleibt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - \frac{1.56 \cdot 100}{4.26 \cdot 1.06} = - 34.3^{\circ}.$$

Die so gereinigten Produkte sind noch schwach gefärbt. Bei einigen Darstellungen des Brucinolons erfolgte jedoch über dem unteren gelben Niederschlag eine Abscheidung von farblosen Krystallen, die sich davon mechanisch ziemlich gut trennen ließen. Auch dieses Produkt war nach der Analyse (gef.: C 65.60, H 5.89) Brucinolon; es hatte den Schmp. $268-270^{\circ}$ und zeigte, aus heißem Wasser umkrystallisiert:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - \frac{1.02 \cdot 100}{2.74 \cdot 1.06} = - 35.2^{\circ}.$$

Unter Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration würde dieser Wert demjenigen gleichkommen, der für das aus dem Brucinolonhydrat gewonnene Präparat gefunden wurde (siehe S. 213).

Nitro-bis-apomethyl-dehydro-brucinolon.

1 g Brucinolon wurde in 10 ccm eiskalter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) gelöst, wobei wenig nitrose Gase entwichen. Die Lösung blieb 1 Stunde bei 0° stehen und wurde dann verdünnt mit 20 ccm gekühlter Säure der gleichen Stärke. Man fügte weiter sorgfältig und allmählich kaltes Wasser zu und erzielte dadurch die Abscheidung kleiner, schildförmiger Blättchen von orange-gelber Farbe. Ihre Menge war nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther 0.8 g.

Für die Analyse wurde das Derivat in ähnlicher Weise aus 20 ccm konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert, gewaschen und schließlich bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1506 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.2291 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₉H₁₅O₇N₃ (397). Ber. C 57.43, H 3.78, N 10.58.

Gef. » 57.37, » 4.11, » 10.24.

C₁₉H₁₇O₇N₃ (399). Ber. » 57.14, » 4.26.

Das Nitroderivat ist in starker Salpeter- und Salzsäure löslich, nur sehr wenig in heißem Eisessig, Wasser, Alkohol. Alkalien lösen es unter Dunkelfärbung und, wie es scheint, unter Zersetzung, da es beim Neutralisieren nicht wieder ausfällt. Es gibt mit Schwefeldioxyd in schwefelsaurer Lösung oder mit Zinnchlorür keine Violettfärbung.

Triacetylderivat des Bis-apomethyl-brucinolons.

0.7 g des genannten Hydrochinons wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt. Nach fünf Minuten war Lösung eingetreten; nach 1/2 Stunde zersetzte man das Anhydrid mit Wasser, worauf das Derivat in breiten, farblosen, vier- oder sechseitigen Blättchen auskrystallisierte. Menge 0.9 g.

Zur Reinigung wurde es aus heißer, 50-prozentiger Essigsäure umgelöst, mit kaltem Wasser, wenig Alkohol und Äther nachgewaschen, endlich bei 135° über Pentoxyd im Vakuum getrocknet.

0.1914 g Sbst.: 0.4401 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₅H₂₄O₈N₂ (480). Ber. C 62.50, H 5.00, N 5.83.

Gef. » 62.71, » 5.10, » 6.09.

Die Substanz schmilzt bei 260—261°.

Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und heißem Wasser.

Salzsaurer Brucinolon-hydrat-methylester I.

1 g des salzsauren Brucinolon-hydrats I. wurde mit 50 ccm kalt-gesättigter methylalkoholischer Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich Lösung erfolgte. Die schwach gelbe Flüssigkeit haben wir im Vakuum eingedampft, zuletzt unter wiederholtem Zusatz von Methylalkohol, um Chlorwasserstoff möglichst zu entfernen. Schließlich nahmen wir mit wenig des gleichen Mittels auf und kühlten auf —20° ab, worauf rasch die Abscheidung farbloser, glänzender, tetragonaler Oktaeder erfolgte. Die auf dem Wasserbade konzentrierte Mutterlauge lieferte eine zweite Krystallisation. Gesamt- ausbeute 0.9 g.

Zur Analyse wurde das Salz des Esters aus 10 ccm heißem Methylalkohol umgelöst. Die mit Äther gewaschene, lufttrockene Substanz wurde

verbrannt. Sie verlor bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 6.38% Wasser.

0.1524 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 767 mm). — 0.3279 g Sbst.: 0.0973 g AgCl.

Durch Umrechnung auf trockne Substanz ergab sich:

C₂₂H₂₇O₆N₂Cl (450.5). Ber. C 58.60, H 5.99, N 6.22, Cl 7.88.

Gef. » 58.91, » 6.16, » 5.74, » 7.84.

Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, auch etwas in Aceton. Es schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 189—190°.

Das gleiche Salz kann auch direkt aus Brucinolon durch Kochen mit methyllalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler erhalten werden. Jedoch ist die Ausbeute weniger gut.

Salzsaures Salz des Brucinolon-hydrat-äthylesters I.

1 g des salzsauren Hydrates wurde mit äthylalkoholischer Salzsäure in der gleichen Weise wie oben angegeben behandelt, und ebenso erfolgte die Isolierung und Reinigung des Salzes für die Analyse.

Bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor es 40% an Gewicht. Die getrocknete Substanz wurde verbrannt.

0.1872 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₂₃H₂₉O₆N₂Cl (464.5). Ber. C 59.42, H 6.24.

Gef. » 59.09, » 6.55.

Das Salz des Äthylesters krystallisiert isomorph mit dem Methylderivat in tetragonalen Oktaedern. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 181°. Die Löslichkeiten sind die gleichen.

Phenyl-isocyanat-Verbindung des Brucinolon-hydrats I.

0.5 g salzsaures Salz des Hydrats wurden gelöst in 5 ccm Wasser unter Zufügung von 2.2 ccm (2 Äq.) *n*-Lauge. Die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit versetzte man mit 0.25 g (2 Mol.) Phenylisocyanat und schüttelte bei 0°, etwa 1 Stunde, bis der stechende Geruch verschwunden war. Dann wurde vom abgeschiedenen Diphenylharnstoff nach dem Verdünnen und Durchschütteln mit Tierkohle abgesaugt. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, wobei das Derivat als feines, amorphes, weißes Pulver ausfiel. Seine Krystallisation gelang nicht; es wurde deshalb nochmals aus alkalischer Lösung ausgefällt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und zuerst über Schwefelsäure, dann bei 105° im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Ausbeute 0.4 g.

0.1427 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{28}H_{29}O_7N_3$ (519). Ber. C 64.74, H 5.59, N 8.09;
Gef. » 64.79, » 5.64, » 8.29.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 192° unter Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol. Mit kochendem Wasser behandelt, schmilzt sie und löst sich etwas. In Laugen ist sie leicht, in verdünnten Säuren nicht löslich.

Brucinolon aus Brucinolon-hydrat-Hydrochlorid I.

1 g dieses Salzes wurde unter vermindertem Druck $\frac{1}{4}$ Stunde im Metallbade auf 250° erhitzt. Dabei trat Schmelzung unter Entwicklung von Gasen ein, die, wie ein besonderer Versuch unter gewöhnlichem Druck zeigte, Wasserdampf und Salzsäure waren. Die dunkle, feste, teilweise krystallisierte Masse wurde mit wenig heißem Alkohol digeriert, die Menge des Ungelösten war 0.55 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhielt man farblose, massive Prismen vom Schmp. $267-268^\circ$, die bei 105° getrocknet wurden.

$C_{21}H_{22}O_5N_2$. Ber. C 65.97, H 5.76.
Gef. » 65.74, » 5.94.

0.0961 g Sbst. in 2.106 g Lösung (Eisessig), Proz.-Geh. 4.56, spez. Gew. 1.06, drehten im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 0.90° nach links.

$$[\alpha]_D^{22} = -37.2^\circ.$$

Brucinolon aus Brucinolon-hydrat I.

1.5053 g Hydrat, das bei 100° von Krystallwasser befreit war, wurde bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz erhitzt. Die Substanz färbte sich etwas und verlor 0.0641 g = 4.50% oder genau die für 1 Mol. Wasser berechnete Menge. Die Masse wurde mit wenig heißem Alkohol extrahiert, wobei 1.35 g zurückblieben, die zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Das so in farblosen, massiven Prismen gewonnene Brucinolon schmolz bei $267-268^\circ$, ebenso wie beim vorigen Versuch, also etwas niedriger, als früher angegeben worden ist, jedoch schärfer. Für die Bestimmung der optischen Aktivität diente eine 3.93-proz. Lösung in Eisessig. Aus der beobachteten Drehung von 1.57° nach links im 1-dm-Rohr berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{22} = -37.7^\circ.$$

Brucinolon-hydrat II.

1 g des früher beschriebenen Nebenproduktes $C_{21}H_{24}O_6N_2$ der Brucinolonspaltung, das mit Sodalösung ausgewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert war, wurde im Wasserbade mit 25 ccu 5-n.

Salzsäure 1 Stunde lang erwärmt, wobei es unter Gelbfärbung in Lösung ging¹⁾.

Dann dunstete man über Kali und Schwefelsäure (oder auf dem Wasserbade) ein. Dabei schieden sich wenige massive, korrodierte Krystalle ab, die weiter wieder verschwanden. Der schließlich bleibende amorphe Rückstand gab beim Aufnehmen in 3 ccm 5-n. Salzsäure massive Tafeln und Prismen. Die Ausbeute war zusammen mit einer zweiten Krystallisation aus der Mutterlauge 0.8 g.

Die Krystalle wurden in 10 Tln. kaltem Wasser gelöst und durch Zugabe von 5 Volumteilen konzentrierter Salzsäure zu $\frac{2}{3}$ in einheitlichen, schönen Krystallen wieder gefällt. Sie wurden abgesaugt, mit wenig verdünnter Säure und Aceton gewaschen.

Lufttrocken verloren sie bei 105° oder auch bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.

$C_{21}H_{24}O_6N_2, HCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 7.6. Gef. H_2O 7.68, 7.05,

$C_{21}H_{24}O_6N_2, HCl$ (436.5). Ber. C 57.73, H 5.73, Cl 8.12.

Gef. » 57.35, » 6.06, » 7.98.

Das Salz löst sich in etwa 8 Tln. kaltem und 2 Tln. heißem Wasser; es krystallisiert in schweren prismatischen Säulen. In konzentrierter Salzsäure ist es leicht, in verdünnter schwer löslich; von Aceton wird es kaum aufgenommen, aber ziemlich reichlich schon von kaltem Alkohol. Es sintert im Capillarrohr von 230°, schäumt gegen 240° und ist klar geschmolzen bei 255°.

Zur Isolierung der freien Base wurden 0.6 g des Salzes in 6 ccm warmem Wasser gelöst und mit 1.30 ccm n.-Lauge (1 Mol.) versetzt. Beim langsamen Abkühlen schieden sich farblose, glänzende, sechseckige Prismen aus. Ihre Menge betrug nach sorgfältigem Decken mit eiskaltem Wasser und Aceton 0.5 g.

Für die Analyse wurde die Base aus der nötigen Menge (25—30 Tln.) heißem Wasser umgelöst, woraus sich teils wieder Prismen teils rhomboedrische Krystalle abschieden. Menge $\frac{3}{4}$.

Der bei 78° oder 135° im Vakuum bestimmte Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz schwankte deshalb und entsprach keinem bestimmten molekularen Verhältnis.

$C_{21}H_{24}O_6N_2 + 4H_2O$. Ber. H_2O 15.3. Gef. H_2O 14.4, 14.03, 17.5.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ (400). Ber. C 63.00, H 6.00.

Gef. » 62.72, 63.03, » 6.04, 6.05.

¹⁾ In 20 Tln. 5-n. Salzsäure löst es sich in der Kälte auch nach tagelangem Stehen nur zum kleinsten Teil. Die betreffende Angabe (B. 42, 3707 [1909]) ist demnach einzuschränken.

Die Base ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Chloroform. Sie wird leicht von Sodalösung aufgenommen und von ganz verdünnten Säuren; durch konzentrierte Salzsäure fällt das ursprüngliche Salz aus, während das Sulfat auch in 5-n. Säure leicht löslich zu sein scheint. Die Substanz sintert von 190° an und schmilzt unter Gasentwicklung gegen 240°.

Das Hydrat ist im Gegensatz zu dem Isomeren in der Hitze ziemlich beständig. Die getrocknete Substanz veränderte bei 135° im Vakuum nicht merklich ihr Gewicht. Erst beim Schmelzpunkt verlor sie 4.62 % (ber. für 1 Molekül Wasser 4.50 %). Der in Alkohol aufgenommene dunkle Rückstand gab allmählich eine geringe Abscheidung von Krystallen, die im Aussehen und Schmelzpunkt dem Brucinolon glichen, jedoch in Eisessiglösung schwache Rechtsdrehung zeigten.

Auch das salzsaure Salz gab, über den Schmelzpunkt erhitzt, eine dunkle Masse, die, in Alkohol aufgenommen, allmählich 10 % an farblosen Krystallen abschied. Aus Essigsäure krystallisierten sie in brucinolonähnlichen Prismen, die auch in Chloroform löslich waren.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, das Brucinolon-hydrat II auch bei der Spaltung eines möglichst reinen Brucinolons ($\alpha_D = -34^\circ$) nachzuweisen. Aus 5 g wurden erhalten in 2 Fraktionen 4.4 g des Chlorhydrats I. Aus dem Filtrat konnte das Salz II. weder durch Eindunsten, noch durch Impfen zur Abscheidung gebracht werden. Ebenso wenig konnte aus der schwach alkalisch gemachten Lösung die Base II. isoliert werden.

Entstehung von Brucinolon aus dem Nebenprodukt



1 g Substanz ging, mit 2.5 ccm n.-Natronlauge (1 Äq.) übergossen, nach kurzer Zeit zum größten Teil in Lösung, der Rest nach Zufügung von noch 1.25 ccm Lauge. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure fielen 0.95 g wieder aus, die unverändertes Produkt $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ waren, wie aus dem Schmelzpunkt, den Löslichkeiten und der Krystallform hervorging. Ebenso wenig ließ die alkalische Lösung bei 2-tägigem Stehen einen Niederschlag ausfallen.

Aber als die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Alkali enthaltende Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, erfolgte alsbald reichliche Abscheidung feiner Nadeln. Diese wurden aus der auf 10 ccm verdünnten Lösung abgesaugt. Zusammen mit einer zweiten Krystallisation betrug ihre Menge 50 %.

Die Substanz wurde aus 250 Volumteilen kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt nach längerem Stehen in der

Kälte $\frac{2}{3}$ wieder in Form kleiner, dünner Prismen, die in verdünnter Salzsäure und Natronlauge nicht, in Eisessig ziemlich löslich waren und gegen 265° schmolzen. Für die Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3654 g CO_2 , 0.0789 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 65.97, H 5.76.

Gef. » 65.65, » 5.78.

Die Eigenschaften und die Analyse der Substanz zeigen, daß Brucinolon vorlag und die optische Untersuchung bestätigte dies:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -\frac{0.68^{\circ} \cdot 2}{3.92 \cdot 1.06} = -32.7^{\circ}.$$

Die letzte alkalische Mutterlauge vom Brucinolon wurde mit dem Säureäquivalent versetzt und mit Chloroform extrahiert. Dieses wurde getrocknet und verdampft; den Rückstand nahm man in Wasser auf, woraus etwa 20 % einer in Blättchen krystallisierten Substanz sich abschieden, die wegen Mangel an Material noch nicht untersucht werden konnte.

Acetyl-brucinolon.

Das in anderen Fällen verwendete Verfahren der Acetylierung mit Acetylchlorid in Eisessiglösung gab hier schlechte Resultate, da kaum zu reinigende, chlorhaltige Produkte entstanden, die 0.7 % Kohlenstoff zu wenig enthielten.

Es wurde deshalb 1 g Brucinolon mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g Natriumacetat eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 20 Minuten entstandene gelbliche Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. In der Kälte schieden sich schöne, sechseckige, klare Prismen (0.6—0.9 g) aus, die durch eine zweite Krystallisation aus 35 Volumteilen Alkohol farblos erhalten wurden.

Für die Analyse wurde bei 105° getrocknet.

0.2071 g Sbst.: 0.4925 g CO_2 , 0.1075 g H_2O . — 0.2160 g Sbst.: 12.3 ccm N (18° , 763 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (424). Ber. C 65.09, H 5.67, N 6.66.

Gef. » 64.90, » 5.81, » 6.63.

Der Ester ist sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in heißem Aceton, Alkohol, Essigester, Benzol, schwer in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei $253\text{—}254^{\circ}$.

Oxydation des Acetyl-brucinolons mit Kaliumpermanganat.

10 g nicht weiter gereinigtes Acetyl-brucinolon wurden unter gelindem Erwärmen gelöst in 500 ccm Aceton; dann kühlte man die klarbleibende Lö-

sung in Eis und versetzte sie unter stetem Turbinieren in drei Portionen und in Zwischenräumen von je zwei Stunden mit 15 g Kaliumpermanganat (12 Äq. Sauerstoff). Der letzte Teil des Manganats war erst nach 3—4 Stunden verbraucht. Der Manganschläm wurde am nächsten Tage abfiltriert, mit Aceton gewaschen, trocken gesaugt und sofort eingetragen in eine eiskalte Lösung von schwefliger Säure. Die entstandene klare, gelbe Flüssigkeit wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses wurde getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert¹⁾. Es hinterblieb eine hellbraune, harzige Masse, die in wenig warmem Alkohol aufgenommen wurde. Bei längerem Stehen in Eis schieden sich daraus lange, zweiseitig zugespitzte Blättchen oder Prismen aus, die abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ihre Menge betrug im besten Fall 1.2—1.5 g. Durch Eindunsten der Mutterlauge im Vakuum und Aufnehmen des harzigen Rückstandes in Wasser und Essigester erhielt man nach längerer Zeit noch eine zweite Krystallisation von etwa 0.3 g von im wesentlichen der gleichen Substanz. Außer dieser, die eine Säure ist, war im Acetonfiltrat noch eine zweite neutrale Substanz (0.55 g) enthalten, deren Isolierung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen.

Produkte der Oxydation des Acetyl-brucinolons.

A. Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$.

0.5 g der Säure lösten sich leicht in weniger als 100 ccm heißem Wasser. Die filtrierte Lösung gab, auf 0° abgekühlt, sofort eine allerdings nicht reichliche Abscheidung von Krystallen, die aus eigentümlichen Zwillingen neben wenigen einzelnen Prismen bestand. Sie wurden nach einer Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft bis zur Konstanz, die bald eintrat, getrocknet.

Im Vakuum über Schwefelsäure verloren 0.1183 g Sbst. in 18 Stunden 0.0158 g H_2O . Bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd blieb dann das Gewicht konstant; bei 100° verminderte es sich in 2 Stunden um 0.4 mg (Zersetzung; vgl. unten). An feuchter Luft wurden in 30 Stunden 0.0158 g wieder aufgenommen.

0.1057 g Sbst.: 0.1983 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1161 g Sbst.: 5.6 ccm N (27°, 774 mm).

$C_{23}H_{24}O_9N_2 + 4H_2O$ (544). Ber. C 50.74, H 5.88, N 5.15, H_2O 13.24.

Gef. » 51.16, » 6.15, » 5.39, » 13.36.

$C_{21}H_{22}O_8N_2 + 4H_2O$ (502). Ber. » 50.20, » 5.98, » 5.58, » 14.34.

Eine andere Probe der Säure wurde aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, nach dem Stehen in Eis filtriert und mit Alkohol und Äther gedeckt. Aus 0.9 g wurden so 0.7 g und noch 0.05 g durch Eindunsten der Mutterlauge im Exsiccator gewonnen. Zwei so gereinigte Präparate verloren beim Trocknen im Vakuum bei 78° über Pentoxyd 13.54% und 13.33% Wasser (ber. 13.24) und gaben folgende Werte:

¹⁾ Abdampfen im Vakuum ist wohl vorzuziehen.

$C_{23}H_{24}O_9N_2$ (472).	Ber. C 58.47,	H 5.08.
	Gef. » 58.82, 59.15, »	—, 5.70.
$C_{21}H_{22}O_8O_2$ (430).	Ber. » 58.60,	» 5.12.

Die gefundenen Zahlen liegen den für ein acetylhaltiges Produkt berechneten näher als denjenigen für ein acetylfreies, die wir mit angeführt haben. Sie entfernen sich aber auch von jenen über die gewöhnlichen Fehlergrenzen. Dies hat wohl seinen Grund darin, daß wir bei der Isolierung, dem Umkrystallisieren und dem Trocknen der Säure die uns anfangs unbekannte Tatsache ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht genügend berücksichtigt haben.

Ihre geringe Beständigkeit zeigt sich z. B. darin, daß es uns nicht gelang, aus der wäßrigen Mutterlauge vom Umkrystallisieren die beträchtliche darin enthaltene Menge Säure zu isolieren.

Auch bei der Wasserbestimmung tritt schon bei 100° geringe Zersetzung ein, bei 135° ist sie sehr weitgehend, und sie dürfte mit der noch wasserhaltigen Substanz auch bei 78° merklich sein.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, merklich löslich in warmem Äther, schwer in heißem Benzol, krystallisiert daraus aber nicht deutlich; sie ist in Chloroform und heißem Essigester ziemlich leicht, noch leichter in heißem Aceton und Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, wo aber bald eine etwas schwerer lösliche Form wieder ausfällt. Sie krystallisiert aus Wasser in glänzenden, dünnen Prismen oder Zwillingen, aus Alkohol auch in länglichen, dünnen Blättchen. Sie wird leicht von Bicarbonatlösung aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt; gegen Soda ist sie jedoch sehr empfindlich und wird schon durch einen geringen Überschuß und in der Kälte rasch völlig zersetzt. Sie gibt mit kalter, konzentrierter Salpetersäure die rote Brucinreaktion und mit Eisenchlorid in Alkohol eine tief braunrote Färbung.

Im Capillarrohre erhitzt, sintert die Substanz von 120° an und schmilzt unter Aufschäumen bei etwa 160°, wird dann sofort wieder fest, färbt sich gelb von 240° an und schmilzt wieder gegen 275° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Die Art der beim Erhitzen offenbar in größerem Maße eintretenden Zersetzung haben wir durch Einleiten der bei 160° sich bildenden Gase in Barytwasser als eine Kohlensäureabspaltung erkannt.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$:
Bildung des Körpers $C_{22}H_{24}O_7N_2$.

0.15 g der neuen Säure wurden bei 78° zur Konstanz getrocknet. Die bleibenden 0.13 g wurden, gegen Säuredämpfe geschützt, im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 160° trat Schmelzung ein, und 10 Minuten langes Erwärmen auf 160—180° genügte, die Reaktion zu Ende zu führen, da bei Wiederholung der Operation das Gewicht konstant blieb.

0.13 g Sbst. verloren 0.0108 g CO₂.

C₂₃H₂₄O₉N₂ (472). Ber. CO₂ 9.32. Gef. CO₂ 8.30.

Der erstarrte Rückstand reagierte nun neutral und wurde von Soda nicht aufgenommen; er war in Alkohol viel schwerer löslich als die Säure und krystallisierte daraus in rhomboedrischen Krystallen, aus Wasser, worin es sehr schwer löslich war, in massiven Prismen.

Aus Alkohol erhielt man 0.06 g des umkrystallisierten neutralen Körpers; bei einem zweiten Versuch mit 0.5 g Säure 0.3 g.

Für die Analyse wurden die Krystalle gepulvert und bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, ohne daß sich ihr Gewicht änderte.

0.1149 g Sbst.: 0.2615 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 10.5 ccm N (26°, 766 mm).

C₂₂H₂₄O₇N₂ (428). Ber. C 61.68, H 5.6, N 6.54.

Gef. » 62.07, 62.01, » 5.63, 5.60, » 6.86.

Das Präparat ist in etwa 100 Volumteilen kochendem Alkohol löslich, ungefähr ebenso in Aceton, wenig in Wasser und Äther, leicht in Chloroform und Eisessig. Es schmilzt gegen 281° unter Bräunung. Mit Eisenchlorid in Alkohol gibt es keine Färbung; es zeigt die Brucinreaktion mit Salpetersäure.

B. Neutrales Produkt der Oxydation des Acetyl-brucinolons.

Bei der Oxydation unter Verwendung gleicher Mengen Permanganat und Acetylderivat wurde gefunden, daß die vom Manganschläm abfiltrierte Acetonlösung im wesentlichen unverändertes Acetylbrucinolon enthielt. Bei Erhöhung der Manganatmenge auf das 1½-fache, wie es oben angegeben ist, verschwand das Ausgangsmaterial so gut wie ganz, und an seine Stelle trat eine neue, in Alkohol schwerer lösliche und höher schmelzende Substanz, deren Isolierung sich so gestaltete:

Der Rückstand der reingelben Acetonlösung wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Ausgangsmaterials zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Das Ungelöste nahm man in wenig Eisessig auf und versetzte mit soviel Wasser, daß Krystallisation erfolgte. Es schieden sich lange, schmale, hellgelbe Prismen ab, die gegen 312° schmolzen. Die Ausbeute aus 10 g war 0.55 g. Gereinigtes Acetylbrucinolon und ein aus den Mutterlaugen gewonnenes Präparat lieferten gleiche Mengen des Körpers.

Für die Analyse wurde die Substanz aus 400 Volumteilen absolutem Alkohol umgelöst. Sie krystallisiert daraus ebenso wie aus Essigsäure und mit unverändertem Schmelzpunkt. Der Gewichtsverlust bei 105° im Vakuum war unbedeutend.

$C_{23}H_{22}O_6N_2$ (422). Ber. C 65.40, H 5.21, N 6.63.
 Gef. » 65.35, » 5.25, » 6.54.
 $C_{23}H_{24}O_6N_2$ (424). Ber. » 65.09, » 5.67, » 6.60.
 Acetyl-brucinolon.

Das Präparat ist in Wasser, Aceton, Benzol, Äther sehr schwer löslich, leicht in Eisessig und Chloroform.

Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure.

5 g der Dihydrosäure wurden in 17 ccm ($1\frac{1}{2}$ Mol.) *n*-Natronlauge gelöst und am Rückflußkühler gekocht, wobei sehr schnell ein Niederschlag gelblich-weißer Krystalle entstand, deren Abscheidung beendet war, als noch 1 Stunde, wegen des starken Stoßens auf dem Wasserbad, erhitzt worden war. Man verdünnte mit 50 ccm Wasser, saugte ab und wusch den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther. Das Filtrat wurde auf Nebenprodukte und auf Glykolsäure verarbeitet, wie unten beschrieben werden wird.

Die Ausbeute an den gelblichen Krystallen, herzförmigen Blättchen, betrug 3 g; ihr Schmelzpunkt lag bei $274\text{--}275^\circ$. Zur Reinigung wurden sie zweimal aus je 16 Tln. heißem Eisessig umkrystallisiert; man erhielt immer etwa die Hälfte wieder in schönen, klaren, dreikantigen, einseitig zugespitzten Prismen. Für die Analyse wurde bei 105° im Vakuum getrocknet.

0.1743 g Sbst.: 0.4206 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1828 g Sbst.: 12.5 ccm N (28° , 762 mm).

$C_{21}H_{22}O_5N_2$ (282). Ber. C 65.97, H 5.76, N 7.33.
 Gef. » 65.81, » 5.75, » 7.49.

Im Gegensatz zum Brucinolon dreht die Isoverbindung nach rechts.

0.1104 g Sbst. in Eisessig: 10.075 g Lösung, Prozentgehalt 1.09, spez. Gew. 1.05, Drehung im 1-dm-Rohr $+0.31^\circ$.

$$[\alpha]_D^{22} = +26.5^\circ.$$

Ein zweimal umkrystallisiertes Präparat gab folgende Werte:

0.0803 g Sbst.: 7.184 g Lösung, Prozentgehalt 1.11, spez. Gew. 1.05, Drehung $+0.32^\circ$.

$$[\alpha]_D^{24} = +26.9^\circ.$$

Die reine Substanz schmilzt bei 308° unter Bräunung. Sie ist in warmem Chloroform, Aceton, Benzol, Wasser sehr schwer löslich, etwas mehr in Alkohol. Sie löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe. Sie gibt die rote Brucireaktion.

Isolierung von Glykolsäure. Das erwähnte erste Filtrat vom Isobrucinolon wurde genau so wie früher¹⁾ dasjenige vom Brucinolon verarbeitet. Ein dem Körper $C_{21}H_{24}O_6N_2$ entsprechendes Nebenprodukt konnte hier nicht aufgefunden werden. Hingegen isolierten wir auch hier Glykolsäure in Form des Zinksalzes; 0.6 g aus 5 g Dihydrosäure.

Das Salz wurde mit dem folgenden Ergebnis analysiert:

0.2529 g lufttr. Sbst. verloren bei 105° 0.0370 g H_2O .

$(C_2H_3O_3)_2Zn + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.3. Gef. H_2O 14.6.

0.2159 g getr. Sbst.: 0.0820 g ZnO .

$(C_2H_3O_3)_2Zn$. Ber. Zn 30.37. Gef. Zn 30.51.

Spaltung der Dihydro-brucinönsäure in der Kälte.

1 g umkrystallisierte Säure wurde in 2.74 ccm *n*-Natronlauge ($1\frac{1}{4}$ Mol.) gelöst und blieb 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Aus der gelbgefärbten Flüssigkeit hatte sich nichts abgeschieden. Sie wurde deshalb mit Chloroform extrahiert, das nach dem Trocknen und Eindampfen 0.031 g in Alkali unlösliches Isobrucinolon hinterließ. Die alkalische Schicht gab neutralisiert keinen Niederschlag, angesäuert 0.95 g Dihydrosäure.

1 g Säure blieb mit 3 Molekülen *n*-Lauge (6.54 ccm) 4 Tage stehen. Aus der klar gebliebenen Lösung wurden mit Chloroform 0.23 g Isobrucinolon isoliert; 0.6 g Dihydrosäure waren unverändert.

1 g Säure, die in 4.34 ccm *n*-Lauge (2 Mol.) gelöst war, gab nach 14-tägiger Aufbewahrung im Eisschrank in gleicher Weise 0.17 g Isobrucinolon und gegen 0.6 g Säure.

27. A. Sieverts und E. Jurisch: Platin, Rhodium und Wasserstoff.

[Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Januar 1912.)

Platin und Wasserstoff: Die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompaktem Platin ist häufiger Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die älteren Literaturangaben²⁾ sind einander vielfach widersprechend; die Werte für die Löslichkeit schwanken zwischen 0 und 5 Volumen Gas auf ein Volumen Metall. Doch sprechen gerade die neueren Ar-

¹⁾ H. Leuchs und L. E. Weber, B. **42**, 776 [1909].

²⁾ Zusammengestellt bei Sieverts, Ph. Ch. **60**, 184 [1907]. Die Angabe von Berliner, W. **35**, 807 [1888], daß 1 Vol. Pt 204–271 Vol. H_2 absorbiere, ist hier nicht berücksichtigt.

beiten von Mond, Ramsay und Shields¹⁾ und von Anelli²⁾ dafür, daß das Platin kein oder nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für Wasserstoff besitzt. In Übereinstimmung damit befindet sich das Ergebnis einer vor mehreren Jahren angestellten Untersuchung³⁾, bei der eine Absorption von Wasserstoff durch 30.5 g Platindraht bis 1000° aufwärts nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Daß das Platin trotzdem Wasserstoff zu lösen vermag, folgt unzweifelhaft aus der zuerst von H. Sainte-Claire Deville und Troost entdeckten Fähigkeit des Gases, durch das Metall zu diffundieren. Aus einer Arbeit von Richardson, Nicol und Parnell⁴⁾ wissen wir, daß die Diffusionsgeschwindigkeit bei 576° gut meßbar ist und mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Bei der großen Bedeutung, die dem Platin als Katalysator bei mannigfachen Reaktionen des Wasserstoffs zukommt, schien es uns von Interesse zu sein, die Frage nach der Löslichkeit des Gases im Platin nochmals einer genauen quantitativen Prüfung zu unterwerfen. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen durften wir uns einen Erfolg nur bei Anwendung großer Platinmengen versprechen. Durch leihweise Überlassung von reichlich 100 g chemisch reinen Platindrahts hat uns die Firma W. C. Heraeus die folgenden Versuche ermöglicht, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

107.49 g des 0.3 mm starken, chemisch reinen Platindrahtes wurden in etwa 5 mm lange Stücke zerschnitten und in einen Quarzkolben gebracht. Der Apparat war derselbe, der kürzlich bei der Messung der Wasserstoffabsorption durch Tantal zur Verwendung kam⁵⁾. Beim Erhitzen im Vakuum auf 800° wurden 1.78 ccm (0° und 760 mm) Gas abgepumpt⁶⁾. Das freie Volumen wurde mit Stickstoff festgestellt.

In den Tabellen I und II bedeutet A. V. das Anfangsvolumen, d. h. die zu Anfang jedes Versuchs im Apparat vorhandene Wasserstoffmenge (in ccm von 0° und 760 mm); B. V. das Bürettenvolumen: die nach dem Eintreten des Wasserstoffs in das Absorptionsgefäß in der Bürette befindliche Wasserstoffmenge. Die Zeit (in Minuten) ist vom Einlassen des Wasserstoffs in das Absorptionsgefäß an gerechnet. »Frei + absorbiert« ist die Differenz A. V.—B. V. Die Be-

¹⁾ Ph. Ch. **19**, 26 [1896].

²⁾ Beiblätter **21**, 191 [1897].

³⁾ Sieverts, l. c.

⁴⁾ Philos. Magaz. [6] **8**, 1 [1904]. Auf die große Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Platin bei höheren Temperaturen gründet sich die Methode von Löwenstein zur Bestimmung des Wasserstoffpartialdrucks in Gasmischen, Ph. Ch. **55**, 715 [1906]; vergl. auch Preuner, Z. a. Ch. **54**, 279 [1907].

⁵⁾ B. **44**, 2394 [1911].

⁶⁾ Das Gas enthält ungefähr 37 % H₂, der Rest war Kohlenoxyd.

deutung der übrigen Spalten ergibt sich von selbst. Am Schluß jedes Versuchs wurde die Gesamtmenge des Wasserstoffs durch Abpumpen und Messen kontrolliert.

Die Gleichgewichte zwischen Platin und Wasserstoff stellen sich bei hohen Temperaturen sehr rasch ein, wie das bei der großen Diffusionsgeschwindigkeit (s. o.) und auch nach den an anderen Metallen gemachten Erfahrungen ¹⁾ nicht anders zu erwarten war. Wurden die Versuche längere Zeit fortgesetzt, so nahm das Wasserstoffvolumen infolge der Diffusion des Gases durch das Quarzglas allmählich ab. Bei 830° betrug die Abnahme in 10 Min. etwa 0.1 ccm. Daß es sich hier wirklich um Diffusion handelte, konnte am Schluß der Versuche durch die bei der Kontrolle ermittelten Gasverluste sichergestellt werden (vergl. Versuch 3). Für die Berechnung der Werte von »frei + absorbiert« (= A. V.—B. V.) wurde deshalb stets die erste Ablesung des Bürettenvolumens (Zeit 0) zugrunde gelegt.

Tabelle I.

107.49 g Platin und Wasserstoff; 409—1239° (Quarzkolben).

Nr.	Zeit	Temp.	Druck	A. V.	B. V.	frei + abs.	frei	abs.	Kontrolle
1	38	409	759	13.10	2.20	10.90	10.82	0.08	0.00
2	15	»	»	13.11	2.24	10.87	»	0.05	+ 0.04
3	0	827	748	11.13	3.89	7.24	7.13	0.11	} — 0.20
	28	»	»	»	3.59	—	—	—	
4	0	»	759	10.21	2.82	7.39	7.24	0.15	} — 0.07
	15	»	»	»	2.65	—	—	—	
5	0	»	»	10.44	3.10	7.34	»	0.10	} — 0.02
	11	»	»	»	3.02	—	—	—	
6	0	»	»	10.37	3.04	7.33	»	0.09	} — 0.02
	11	»	»	»	2.94	—	—	—	
7	0	1033	764	9.30	2.78	6.51	6.31	0.20	+ 0.05
8	0	»	»	9.14	2.56	6.58	»	0.27	+ 0.06
9	0	»	»	9.19	2.60	6.59	»	0.28	+ 0.01
10	0	1136	»	9.44	3.09	6.35	5.92	0.43	+ 0.06
11	0	»	»	9.18	2.83	6.35	»	0.43	+ 0.02
12	0	»	»	9.31	2.94	6.37	»	0.45	— 0.01
13	0	»	250	8.28	6.04	2.24	1.94	0.30	— 0.04
14	0	»	279	6.03	3.61	2.42	2.16	0.26	+ 0.08
15	0	»	444	8.30	4.49	3.81	3.44	0.37	+ 0.01
16	0	1239	760	8.42	2.21	6.21	5.58	0.63	+ 0.01

Damit die Versuche auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt werden konnten, wurde der Quarzkolben durch einen ähnlichen Kolben aus unglasiertem Berliner Hartporzellan ersetzt. Auch hier blieben die Wasserstoffverluste bei längerer Versuchsdauer nicht aus. Besonders deutlich zeigt dies Versuch Nr. 9, der 35 Minuten lang währte. Er zeigt, daß die aus der Anfangseinstellung berechnete Zahl für »frei

¹⁾ Vergl. besonders Sieverts, Ph. Ch. 77, 591 [1911].

+ absorbiert« (8.40 ccm) fast genau übereinstimmt mit der bei der Kontrolle durch Abpumpen erhaltenen Wasserstoffmenge (8.42 ccm), während insgesamt 1.48 ccm H_2 verloren gegangen sind.

Tabelle II.

107.42 g Platin und Wasserstoff; 1239—1342° (Porzellankolben).

Nr.	Zeit	Temp.	Druck	A. V.	B. V.	frei + abs.	frei	abs.	Kontrolle
1	0	1239	740	13.87	5.49	8.38	7.70	0.68	} — 0.20
	11	»	»	»	5.16	—	—	—	
2	0	1342	»	11.30	2.93	8.37	7.28	1.09	} — 0.43
	10	»	»	»	2.39	—	—	—	
3	0	»	763	16.08	7.52	8.56	7.51	1.05	} — 0.62
	9	»	»	»	7.02	—	—	—	
4	0	»	253	9.47	6.40	3.07	2.49	0.58	} — 0.41 ¹⁾
		»	545.5	»	3.30	6.17	5.37	0.80	
		»	763	»	0.92	8.55	7.51	1.04	
5	0	»	228.5	8.19	5.45	2.74	2.25	0.49	} — 0.04
	(10)	»	459	»	2.82	5.37	4.52	0.85	
6	0	»	258	7.75	4.69	3.06	2.54	0.52	— 0.34
7	0	»	502	8.88	3.15	5.73	4.94	0.79	— 0.46
8	0	»	763	12.71	4.31	8.40	7.51	0.89	} — 1.48
	35	»	»	»	2.81	(9.90)	»	(2.39)	
			aus der Kontrolle			8.42	»	0.91	—

Aus den Tabellen I und II seien zunächst die für die einzelnen Versuchstemperaturen bei Atmosphärendruck gemessenen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle III.

(Quarzkolben) 107.4 g Platindraht lösen

bei 409°	0.08, 0.05	im Mittel	0.07 ccm H_2
827°	0.11, 0.15, 0.10, 0.09	» »	0.11 » »
1033°	0.20, 0.27, 0.28	» »	0.25 » »
1136°	0.43, 0.43, 0.45	» »	0.43 » »
1239°	0.63	» »	} 0.66 » »

(Porzellankolben)

1239°	0.68	» »	} 1.01 » »
1342°	1.09, 1.05, 0.89	» »	

Die Zahlen lassen deutlich erkennen, daß die Löslichkeit des Wasserstoffes in Platin mit steigender Temperatur zunimmt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Mittelwerte der Tabelle III auf 100 g Platin und mg Wasserstoff umgerechnet. Die Zahlen geben also direkt tausendstel Prozent an.

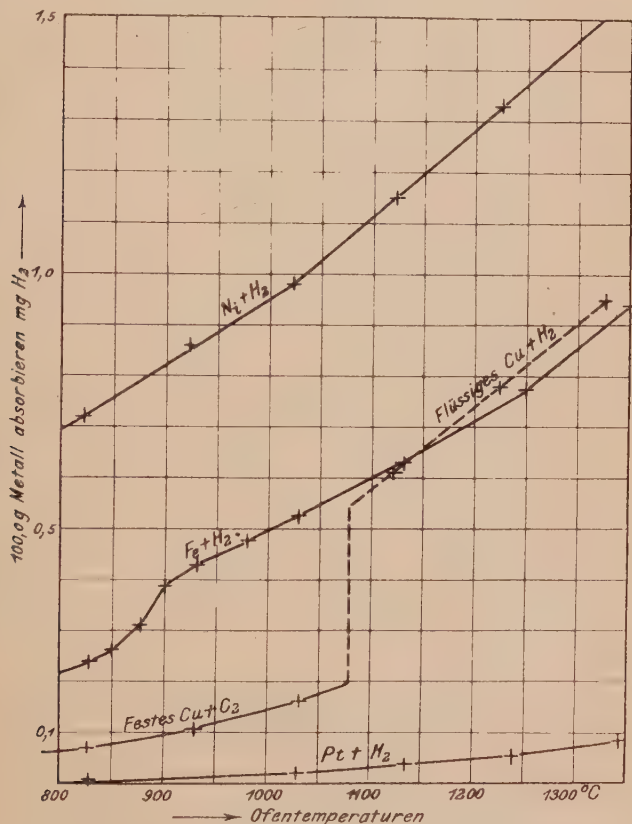
¹⁾ Die drei Druckversuche wurden mit einem Wasserstoffvolumen rasch hintereinander ausgeführt, die Kontrolle erst etwa 10 Minuten später.

Tabelle IV.

100 g Platindraht absorbieren

bei	409°	827°	1033°	1136°	1239°	1342°
	0.006 ¹⁾	0.009	0.021	0.036	0.055	0.084 mg H ₂ .

Um das Lösungsvermögen des Platins mit dem anderer Metalle bequem vergleichen zu können, haben wir in dem Diagramm die Zahlen der Tabelle IV neben den früher bestimmten Löslichkeitskurven des Kupfers, Nickels und Eisens graphisch in gleichem Maßstab zur Darstellung gebracht.



Löslichkeit von H₂ in Pt, Cu, Fe und Ni.

Man erkennt, daß das Absorptionsvermögen des Platins unter den 4 Metallen bei weitem am kleinsten ist. Doch wächst die Löslichkeit des Wasserstoffes in dem Temperaturintervall von 830 –

¹⁾ Der Wert ist wegen seiner Kleinheit unsicher.

1340° auf fast das Zehnfache, während in dem gleichen Temperaturbereiche die Löslichkeit des Wasserstoffes im Eisen nur auf das Dreifache, im Nickel nicht einmal auf das Doppelte ansteigt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Absorptionsvermögen des Platins für Wasserstoff bis zum Schmelzpunkt des Metalles weiter stetig zunimmt¹⁾. Von der Löslichkeit des Gases in flüssigem Platin wissen wir nichts²⁾.

Um die beim Erkalten in Wasserstoff von Atmosphärendruck durch das Platin zurückgehaltenen Gasmengen kennen zu lernen, haben wir in einem besonderen Versuche das Metall bei 830° mit Wasserstoff gesättigt, den Heizstrom abgestellt und den Apparat über Nacht abkühlen lassen. Dann wurde der Wasserstoff zunächst bei Zimmertemperatur abgepumpt. Die Messung ergab einen Verlust von 0.1 ccm. Durch Erhitzen im Vakuum auf 800° konnten dem Platin nur 0.07 ccm Gas entzogen werden. Die von 107.4 g Platin zurückgehaltene Menge ist also, wie die Löslichkeitskurve vorhersehen läßt, kaum sicher meßbar.

Bodenstein³⁾ hat gelegentlich mitgeteilt, daß Platin bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre erhebliche Mengen des Gases aufnähme. Um diese Angabe nachzuprüfen, haben wir den Platindraht 2½ Tage lang bei Zimmertemperatur mit dem Wasserstoff der Bürette in Berührung gelassen, ohne irgend ein Anzeichen von Absorption zu bemerken. Die nach 2½ Tagen in dem Absorptionsgefäß als »frei + absorbiert« vorhandene Gasmenge war noch genau so groß wie zu Anfang. Da Bodenstein die Druckabnahme eines in ein Platinblechrohr eingeschlossenen Wasserstoffvolumens gemessen hat, so ist seine Beobachtung vielleicht auf eine Diffusion des Wasserstoffes durch das Platinblech zurückzuführen. Eine derartige Diffusion ohne meßbare Löslichkeit ist sehr wohl denkbar, denn auch bei 576°, wo die Diffusionsgeschwindigkeit schon gut meßbar ist (s. oben), läßt sich die Löslichkeit des Gases mit den hier verwendeten Mitteln nicht sicher erkennen⁴⁾.

Versuche bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck sind bei 1136° und 1342° angestellt worden. Um die Beziehung

¹⁾ Die Löslichkeit wächst in dem untersuchten Temperaturintervall für je 100° Temperatursteigerung auf etwa das 1.5-fache. Nimmt man die gleichen Verhältnisse auch für höhere Temperaturen an, so ergibt sich, daß 100 g festes Platin beim Schmelzpunkt etwa 0.45 mg H₂ lösen.

²⁾ Wahrscheinlich löst auch das flüssige Platin Wasserstoff. Vergl. B. 43, 899 [1910].

³⁾ Ph. Ch. 46, 736 [1903].

⁴⁾ Wie Hr. Bodenstein uns brieflich mitteilt, steht der hier gegebenen Deutung seines Versuches nichts im Wege.

zwischen dem Druck p und der absorbierten Menge m erkennen zu lassen, haben wir in den Tabellen 5a und 5b neben p und m die Quotienten $\frac{p}{m}$ und $\frac{\sqrt{p}}{m}$ zusammengestellt.

Tabelle 5a. (Versuchstemperatur: 1136°).

p (mm Hg)	764	764	444	279	250
m	0.43	0.45	0.37	0.26	0.30
$(p:m) \cdot 10^{-2}$	17.8	17.0	12.1	10.9	8.4
$\sqrt{p}:m$	64.3	61.4	57.6	65.0	53.1

Tabelle 5b. (Versuchstemperatur: 1342°).

p (mm Hg)	763	763	763	740	545	502	459	258	253	228
m	1.05	1.04	0.89	1.09	0.80	0.79	0.85	0.52	0.58	0.49
$(p:m) \cdot 10^{-2}$	7.27		8.57	6.79	6.82	6.35	5.40	4.96	4.36	4.66
$\sqrt{p}:m$	26.3	26.6	31.0	25.0	29.2	28.4	25.2	30.9	27.4	30.9

Eine Betrachtung der Tabellen 5a und 5b ergibt zunächst, daß die Werte für $p:m$ mit abnehmendem Druck rasch kleiner werden. Die absorbierte Menge ist also dem Drucke p nicht proportional, und das Henrysche Gesetz gilt für den Absorptionsvorgang nicht. Auch die Quotienten $\sqrt{p}:m$ sind nicht konstant, vielmehr schwanken sie unregelmäßig um einen Mittelwert, der in der ersten Reihe etwa 60, in der zweiten 28.1 beträgt. Die größten Abweichungen von diesem Mittelwert betragen rund $\pm 10\%$. Da die Werte von m sehr klein sind, so daß z. B. ein Beobachtungsfehler von 0.05 ccm bei den niedrigsten Zahlen einen Fehler von 20 % im Resultat bedingt, so ist man berechtigt, den Mangel an Übereinstimmung unter den Quotienten $\sqrt{p}:m$ auf zufällige Versuchsfehler zurückzuführen und den Schluß zu ziehen, daß die vom Platin absorbierte Wasserstoffmenge bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem jeweiligen Gasdruck proportional ist. Der Absorptionsvorgang wird also durch dieselbe Gesetzmäßigkeit geregelt, wie bei zahlreichen anderen Metallen. Nach Versuchen von Winkelmann¹⁾ und von Richardson, Nicol und Parnell²⁾ ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Platin bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Beide Erscheinungen stehen offenbar mit einander in ursächlichem Zusammenhang³⁾ und lassen sich durch die Annahme deuten, daß der Wasserstoff vom Platin in Form von Atomen gelöst wird.

Es sei ausdrücklich betont, daß die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht auf Platinmohr übertragen werden dürfen. Nach analogen Versuchen, die besonders am Nickel und Palladium ausgeführt

¹⁾ Drudes Ann. 8, 388 [1903].

²⁾ Philos. Magaz. [6] 7, 266 und 8, 1 [1904].

sind, ist die hier in Frage stehende Absorption von der Oberflächengröße des Metalles unabhängig. Beim Platinmohr aber spielt ohne Zweifel die Oberfläche des fein verteilten Metalles eine wichtige Rolle, ganz ähnlich wie beim Palladiummohr. Die Absorption von Wasserstoff durch kompaktes Platin bei hoher Temperatur ist sicher als ein echter Lösungsvorgang aufzufassen¹⁾, während man es bei der Gasaufnahme durch Metallmohre wahrscheinlich vorwiegend mit einer Adsorption von Gasen, zum Teil auch mit rein chemischen Vorgängen zu tun hat (z. B. der Bildung von Platinoxydul). Durch Glühen verlieren die Metallmohre ihre eigentümlichen Eigenschaften und werden den kompakten Metallen in ihrem Lösungsvermögen für Gase durchaus ähnlich.

Im Anschluß an das Vorige sei erwähnt, daß in einigen Versuchen auch Kohlenoxyd (bei 1136°) und Schwefeldioxyd (bei 410 und 830°) auf ihre Löslichkeit in Platin geprüft wurden. Beide Gase sind im Platin unlöslich. Das Schwefeldioxyd gab bei längerer Versuchsdauer regelmäßige Gasverluste, deren Ursache bisher nicht aufgeklärt ist²⁾.

Rhodium und Wasserstoff: 4.0 g pulverförmiges Rhodium von der Firma W. C. Heraeus gaben beim Erhitzen im Vakuum bei beginnender Rotglut reichlich 100 ccm Gas ab, die neben viel Kohlendioxyd Sauerstoff, Wasserdampf und vielleicht auch Wasserstoff enthielten. Das Metall wurde dann nacheinander in Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd erhitzt. Der Einfachheit halber sind in Tabelle 6 nur die bei den verschiedenen Versuchstemperaturen von dem Absorptionskolben aufgenommenen Gasmengen (A. V.—B. V.) zusammengestellt. Um sie vergleichbar zu machen, haben wir sie allen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz auf denselben Druck (748 mm) umgerechnet.

Tabelle 6.

Rhodium und Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd.

Temperatur °C	Der Absorptionskolben nahm auf bei 748 mm Druck		
	ccm N ₂	ccm H ₂	ccm CO ₂
419	5.06	4.89	4.93
520	4.56	4.48	4.50
621	4.20	4.21	4.09
721	3.91	3.85	3.79
822	3.63	3.62	3.51
923	3.47	3.44	3.25
1023	3.30	3.32	3.22

¹⁾ Ph. Ch. **77**, 612 [1911].

²⁾ Ganz ebenso verhält sich Schwefeldioxyd gegen Gold und Silber.

Die für gleiche Temperaturen mit den drei Gasen erhaltenen Werte stimmen so nahe mit einander überein, und die geringen Abweichungen sind so regellos, daß man sie unbedenklich auf Versuchsfehler zurückführen darf. Nimmt man daher an, daß der Stickstoff von Rhodium nicht gelöst wird, so folgt daraus, daß auch Wasserstoff und Kohlendioxyd nicht meßbar löslich sind. Das Ergebnis steht im Einklang mit einer Untersuchung von Quennessen¹⁾, der dem in einer Wasserstoffatmosphäre geglühten und erkalteten Rhodium keinen Wasserstoff entziehen konnte. Da das von uns untersuchte Metall in Form von Rhodiummohr vorlag, enthielt es anfänglich noch eine reichliche Menge adsorbierter Stoffe, die beim ersten Erhitzen gasförmig abgegeben, aber von dem geglühten Metall nicht wieder aufgenommen wurden.

Zusammenfassung:

Die Löslichkeit des Wasserstoffes von Atmosphärendruck in Platindraht wurde bis 1340° aufwärts bestimmt. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Läßt man mit Wasserstoff gesättigtes Platin in dem Gase erkalten, so wird praktisch kein Wasserstoff zurückgehalten. Bei Zimmertemperatur nimmt kompaktes Platin keine meßbaren Mengen Wasserstoff auf. Das Absorptionsvermögen des Platins für Wasserstoff ist bedeutend kleiner als das einer gleichen Gewichtsmenge Eisen oder Nickel und liegt noch beträchtlich unter dem des Kupfers.

2. Bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck sind die von Platindraht absorbierten Mengen der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional.

3. Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd geben keine Anzeichen von Löslichkeit in Platin.

4. Gefülltes Rhodium gibt beim Erhitzen im Vakuum reichliche Gas-mengen (CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O) ab. 4 g des geglühten Metalls lösen zwischen 420° und 1020° keine meßbaren Mengen Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Leipzig, 11. Januar 1912.

¹⁾ C. r. **139**, 795 [1904]; vergl. dort auch die Erklärung einer scheinbar abweichenden Beobachtung von Wilm, B. **14**, 629 [1881].

28. A. de Hemptinne: Über die Synthese des Wasserstoffsuperoxyds.

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

Im Oktoberheft 1911 dieser »Berichte« (S. 2956) haben die HHrn. F. Fischer und Wolf einen Artikel über die Synthese des Wasserstoffsuperoxyds veröffentlicht.

Ich glaube, es ist für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse, wenn ich ihnen mitteile, daß die von den genannten Herren erhaltenen Resultate mit Beobachtungen übereinstimmen, die ich bereits vor vier Jahren und in der Folgezeit gemacht habe. Zweifellos sind sie bisher ziemlich unbekannt geblieben, weil ich sie in einer in Deutschland wenig bekannten Zeitschrift¹⁾ publiziert hatte.

Im Deutschen Reichspatent vom 28. Mai 1909 zeigte ich, daß es sehr vorteilhaft ist, wenn man bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff letzteres Gas nur in geringen Konzentrationen, etwa 3—4 %, anwendet. Wenn man im Gegensatz hierzu mit einem Überschuß von Sauerstoff arbeitet, sinkt die Ausbeute auf etwa $\frac{1}{100}$ %²⁾. dies rührt daher, daß in erheblichen Mengen Ozon entsteht.

Auf dem internationalen Kongreß für Radiologie und Elektrizität zu Brüssel (13.—15. September 1910) habe ich eine ausführliche Mitteilung über die Umstände, welche bei der Einwirkung der stillen, elektrischen Entladung hinsichtlich der Synthese des Wasserstoffsuperoxyds eine Rolle spielen, gemacht und einen Versuch beschrieben, der eine Ausbeute von 3 g H_2O_2 per Kilowattstunde ergab³⁾. Ich habe ferner gefunden, daß X-Strahlen und ultraviolettes Licht ohne Einfluß auf diese Reaktion sind.

Im April 1911 habe ich diese Untersuchungen und die Resultate neuerer Arbeiten publiziert⁴⁾.

Gent, den 27. Dezember 1911.

¹⁾ Annales de la soc. scientifique de Bruxelles 1908.

²⁾ loc. cit. 1908.

³⁾ Annales du congrès, Band I, S. 154.

⁴⁾ Annales de la soc. scientifiques de Bruxelles.

29. T. van der Linden: Über die Benzol-hexachloride und ihren Zerfall in Trichlor-benzole.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol ohne Mitwirkung von Halogenüberträgern findet bekanntlich keine Kernsubstitution, sondern eine Addition des Chlors statt. Dieses Additionsprodukt enthält zwei isomere, mit α und β in der chemischen Literatur bezeichnete Benzol-hexachloride¹⁾, welche beide mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge 3 Moleküle Salzsäure abspalten und ein flüssiges Trichlorbenzol liefern, welches durch sein Mononitroprodukt als das asymmetrische identifiziert worden ist²⁾. Die Anwesenheit von Isomeren hat kein einziger von den früheren Autoren wahrgenommen, wiewohl Matthews³⁾ verschiedene Versuche dazu machte. Da die Benzolhexachloride als Hexachlorhexamethylene aufzufassen sind, genügt schon eine flüchtige Betrachtung ihrer Formel zur Erkenntnis, daß die Möglichkeit des Entstehens von symmetrischem Trichlorbenzol ebenfalls ziemlich groß ist. Die Bildung des vizinalen Produktes erscheint dagegen a priori unwahrscheinlich, weil dabei die Abspaltung der Salzsäure an zwei *meta*- oder *para*-ständigen C-Atomen stattfinden müßte. Entsteht in Wirklichkeit reines asymmetrisches Trichlorbenzol, so muß das seine Ursache in bestimmten, nicht näher bekannten Einflüssen finden, welche hauptsächlich im Bau des Moleküls selbst oder im Bau der Körper, welche bei der Zerlegung vielleicht als Zwischenstufe auftreten, zu suchen sind. Bemerkenswert ist außerdem, daß auch bei der fortgesetzten Chlorierung des Benzols von den Trichlorbenzolen hauptsächlich das 1.2.4-C₆H₃Cl₃ sich bildet. In diesem Falle aber ist die Ursache, wie bekannt, in dem Einflusse, welchen die schon eingetretenen Chloratome ausüben, zu suchen. Ich stellte mir deshalb die folgenden Fragen:

1. Welche Trichlorbenzole bilden sich beim Zerfall der Benzol-hexachloride, und, falls mehrere entstehen, in welchem Verhältnisse bilden sie sich?

2. Inwieweit verhält sich das β -Benzolhexachlorid beim Zerfall von dem α -Isomeren verschieden?

3. Ist es möglich, die Abspaltung der Salzsäure stufenweise auszuführen? — Dieses schien mir deshalb von Interesse, weil es viel-

¹⁾ Faraday, A. ch. [2] 30, 274; Mitscherlich, P. 35, 370; Meunier, A. ch. [6] 10, 227; Schüpphaus, B. 17, 2256 [1884]; Matthews, Soc. 59, 166.

²⁾ Soc. 59, 170. ³⁾ P. Ch. S. 185, 232 [1897].

leicht möglich wäre, die Zwischenstufen $C_6H_5Cl_5$ und $C_6H_4Cl_4$ zu isolieren. Diese Verbindungen sind nicht allein von Bedeutung für die Einsicht in die beim Zerfall auftretenden Einflüsse, sondern letztgenannte Verbindung, $C_6H_4Cl_4$, stellt das Additionsprodukt von zwei Atomen Chlor an Dichlorbenzol vor, welches Holleman und Boeseken¹⁾ als Zwischenverbindung bei der Chlorierung des Dichlorbenzols annehmen.

4. Ist die Abspaltung der Salzsäure aus den Benzolhexachloriden zu verwirklichen mit Hilfe der Katalysatoren $AlCl_3$ und $FeCl_3$, welche bei der Halogenierung der Benzolkohlenwasserstoffe so vortreffliche Dienste leisten?

Die Lösung der dritten Frage ist mir leider nicht gelungen, während die vierte verneinend beantwortet werden muß.

Das α - und β -Benzol-hexachlorid.

Die Benzolhexachloride wurden dargestellt nach der Methode von Matthews²⁾, nach welcher das Chlor in Benzol, das sich über einer 1-proz. Natronlauge befindet, geleitet wird. Das direkte Sonnenlicht wirkt stark beschleunigend. Wie Matthews, erhielt ich außer einem schweren Öl eine feste Krystallmasse. Das Öl wurde von neuem mit Chlor übersättigt, absorbierte aber nur noch sehr wenig, und die neu gebildete Krystallmasse war sehr gering. Zur Trennung des α - und β -Benzolhexachlorids wurden die Krystalle mit Wasserdampf destilliert. Diese Destillation nimmt außerordentlich viel Zeit in Anspruch. Im Gegensatz zu Matthews, der diese Methode als eine quantitative bezeichnet, gelang es mir, zu zeigen, daß ein wenig des β -Isomeren mit übergeht. Bei Auflösung in CCl_4 und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels gelingt es nämlich ohne Schwierigkeit, unter dem Mikroskop die Oktaeder des β -Benzolhexachlorides zu erkennen. Durch wiederholte Krystallisation aus 80-proz. Essigsäure und Alkohol erhält man jetzt das α -Benzolhexachlorid ganz rein. Erstarrungspunkt 158° . Das im Destillationskolben Zurückgebliebene krystallisierte man am besten aus Benzol um. Das β -Benzolhexachlorid scheidet sich dann in diamantglänzenden regulären Krystallen ab.

Um die Tatsache zu erklären, daß Matthews (l. c.) nach wiederholtem Umkrystallisieren des rohen Benzolhexachlorids stets als Schmp. 157° (korr.) fand, während doch eine Mischung vorlag, deren Scheidung durch Krystallisation nicht gelang, habe ich die Erstarrungspunkte einiger Mischungen der beiden Isomeren bestimmt.

¹⁾ Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 535 [1910] und Holleman, Die direkte Einführung usw. S. 476.

²⁾ Soc. 59, 166.

% α -Verbindung . . .	100	98	90.1	79.7
Anfangs- } Erst.- . . .	158°	156.4°	$\pm 170^\circ$	$\pm 200^\circ$
End- } Punkt . . .	—	—	155.4	155.5

Die beiden Isomeren bilden also ein Eutektikum bei 155.5°. Für die Bildung von Mischkrystallen wurde keine Andeutung gefunden. Zweifelsohne hat Matthews stets diese eutektische Temperatur für den Schmelzpunkt gehalten. Nach wiederholter Umkrystallisation des rohen Benzolhexachlorides fand ich denn auch als Anfangs-Erstarungspunkt einen Wert, der etwas höher als 200° war, aber bei 155.2° wurde ein sehr scharfer zweiter Erstarrungspunkt wahrgenommen, wobei die ganze Masse erstarrte. Durch die große Differenz der Erstarrungspunkte von α - und β -Benzolhexachlorid liegt die Zusammensetzung des Eutektikums dem reinen α -Isomeren ganz nahe, und diese Tatsache, nebst der geringeren Löslichkeit der β -Verbindung, erklärt die Erfahrung von Matthews.

Zwei neue Benzol-hexachloride.

Das bei der Isolierung des α - und β -Benzolhexachlorids erhaltene Öl wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Matthews (l. c.) hielt dieses Öl für eine Mischung chlorierter Benzolkohlenwasserstoffe und untersuchte es nicht weiter, weil es nur in geringer Quantität entstanden war. Bei meinen Versuchen dagegen hatte sich eine ziemlich große Quantität dieses Öls gebildet. Es wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, eine Flüssigkeit leichter als Wasser, bestand größtenteils aus Benzol und einer sehr kleinen Quantität Monochlor- und Dichlor-benzol. Höher chlorierte Produkte waren hierin nicht anwesend. Die Wasserdampfdestillation wurde eingestellt, sobald wenig mehr überdestillierte. Im Destillationskolben war jetzt eine zähe Masse zurückgeblieben. Diese Masse wurde mit etwa dem doppelten Volumen Äther behandelt. Es schied sich eine feine, weiße Krystallmasse ab, welche scharf abgesogen wurde. Die Krystalle schmolzen unscharf zwischen 140° und 150°. Bei der Wasserdampfdestillation ging nunmehr eine weiße Substanz über, welche, aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, bei 157° schmolz und α -C₆H₆Cl₆ war. Der Destillationsrückstand war größtenteils β -C₆H₆Cl₆.

Die oben erhaltene ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war ein braungelbes Öl, das nach einigen Tagen nahezu ganz erstarrte. Dieses Öl spaltete mit alkoholischer Kalilauge unter Wärmeentwicklung momentan Salzsäure ab. Eine Titration der abspaltbaren Salzsäure nach Vol-

hard lieferte 93 % des theoretischen, auf $C_6H_6Cl_6$ berechneten Wertes. Es bestand deshalb größtenteils aus Benzolhexachlorid.

Die nach einigen Tagen aus dem Öl entstandene Krystallmasse wurde mit wenig Alkohol in einem Mörser verrieben; nur ein Teil von den Krystallen löste sich. Der Rückstand bildete eine weiße, sehr unscharf zwischen $\pm 96^\circ$ und $\pm 110^\circ$ schmelzende Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig kochendem Äther schieden sich schöne, rautenförmige Krystalle ab, Schmp. $110-113^\circ$. Nach völliger Verdampfung des Äthers wurde der Rückstand umkrystallisiert aus 80-proz. Essigsäure. Die sich abscheidenden, breiten und flachen Nadeln wurden, so lange die Mutterlauge noch nicht ganz abgekühlt war, abgesogen. Diese Krystalle schmolzen bei $108-111^\circ$. Eine Mischprobe dieser Krystalle mit den rautenförmigen hatte den Schmp. 110° . Die Nadeln und die Rauten sind also dieselbe Substanz. Dieses erhellt weiter aus der Tatsache, daß die Nadeln aus Äther ebenfalls in Rauten krystallisierten.

Das im Eisessig Zurückgebliebene wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag in Äther gelöst. Läßt man jetzt den Äther sehr langsam verdampfen, z. B. in einem Erlenmeyer-Kolben, so setzen sich neben einer feinen Krystallmasse große rautenförmige Krystalle ab, welche man sehr leicht aussuchen und mit einer Pinzette isolieren kann. Die Nadeln und Rauten wurden vereinigt und wiederholt aus 80-proz. Essigsäure und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. (cap.) $112-113^\circ$. Erstarrungspunkt 112.7° . Das Umkrystallisieren wurde fortgesetzt, bis der Erstarrungspunkt sich nicht mehr änderte.

Mit alkoholischer Kalilauge spaltet die Substanz schon in der Kälte 3 Moleküle Salzsäure ab.

0.157 g Sbst.: 16.31 ccm 0.1-n. $AgNO_3$.

$C_6H_6Cl_6$. Ber. HCl 59.1 mg. Gef. HCl 59.5 mg.

Zur Bestimmung des gesamten Chlors wurde die Methode von Marryott¹⁾, aber in etwas modifizierter Weise, angewendet.

0.1—0.2 g Substanz wurden in 10 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 1—2 g metallisches Kalium und läßt durch einen Scheidetrichter tropfenweise 7 ccm absoluten Alkohol unter fortwährendem Umschütteln zufließen; je nachdem die Reaktion mehr oder weniger energisch verläuft, regelt man das Zufließen des Alkohols. Wenn der Alkohol zugefügt und das Kalium nahezu ganz gelöst ist, wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt spült man die Lösung mit Wasser in eine Schale und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Benzol verdampft ist. Durch Titration nach Volhard bestimmt man zuletzt das Chlor. Dieses Verfahren lieferte sehr gute Resultate.

¹⁾ Amer. Journ. Science [4] **30**, 378.

0.1245 g Sbst.: 25.65 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. Cl 73.2. Gef. Cl 73.2.

Diese Substanz ist also ein neues, noch unbekanntes Benzolhexachlorid. In Übereinstimmung mit den zwei schon bekannten nenne ich es γ -Benzol-hexachlorid. Dieses neue Isomere ähnelt übrigens auch in seinen anderen Eigenschaften den zwei schon bekannten Hexachloriden. Weder durch rauchende Salpetersäure noch durch rauchende Schwefelsäure wird es bei 100° angegriffen. Die bei den Krystallisationen aus Äther neben den Rauten erhaltene feinere Krystallmasse wurde aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, sie bestand hauptsächlich aus α - $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$.

Von der alkoholischen Lösung (s. oben) wurde auf dem Wasserbade der Alkohol abgedampft. Der Rückstand war ein schweres Öl, das nach langem Stehen nur partiell erstarrte. Die gebildeten Krystalle wurden abgesogen und aus Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde eine Krystallfraktion erhalten, welche bei 132° schmolz, aber erst bei 170° ganz durchsichtig wurde, woraus sich die Anwesenheit von β -Benzolhexachlorid vermuten ließ. Bei der Destillation mit Wasserdampf setzte sich in der Vorlage eine Substanz in der Form feiner, glänzender Plättchen ab, welche sich in polarisiertem Lichte leicht als Zwillingskrystalle erkennen ließen. Sie schmolz etwas unscharf zwischen 129 — 132° , ist also noch nicht ganz rein. Mit alkoholischer Lauge spaltet die Substanz schon in der Kälte 3 Moleküle Salzsäure ab, wenn man annimmt, daß der Substanz die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ zukommt.

0.118 g Sbst.: 11.76 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. HCl 44.4 mg. Gef. HCl 42.9 mg.

Total Chlor (wie oben bestimmt):

0.100 g Sbst.: 20.65 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. Cl 73.2. Gef. Cl 73.3.

Auch diese Substanz ist also ein neues, noch unbekanntes Benzolhexachlorid. Ich nenne es δ -Benzol-hexachlorid. Diese δ -Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich stark löslich, besonders in Äther, weshalb sie sich schwer durch Umkrystallisieren rein erhalten läßt. Wie die drei anderen Isomeren wird auch diese Verbindung durch rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen. Da sie weiter in Salpetersäure in der Wärme ziemlich stark, aber in der Kälte wenig löslich ist, kann man sie zur weiteren Reinigung am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren. Leider hatte ich zu wenig Substanz, um weitere Experimente ausführen zu können.

Das oben durch Absaugen erhaltene Öl erstarrte auch nach langem Stehen nicht. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, weitere Produkte aus ihm zu isolieren.

Das Öl wurde der Vakuumdestillation unterworfen, und in der Hauptfraktion wurde die abspaltbare Salzsäure bestimmt. Sie ergab den für $C_6H_6Cl_6$ berechneten Wert.

Die Isolierung dieser zwei neuen Benzolhexachloride ist von Interesse für die Einsicht in die Struktur dieser Additionsprodukte und in die des Benzols, weil von einigen Autoren, z. B. Matthews¹⁾, Versuche gemacht worden sind, die Struktur der Benzolhexachloride aus einer bestimmten Benzolstruktur abzuleiten. Matthews stellte an der Hand der Benzolformel von Sachse²⁾ und später derjenigen von Collie³⁾ für die zwei Benzolhexachloride Stereoformeln auf, für die α -Verbindung eine Art *trans*-, für die β -Verbindung eine Art *cis*-Formel. Da aber die Entstehung dieser Formeln aus obengenannten Benzolformeln die Möglichkeit von nur zwei und nicht mehr Benzolhexachloriden bedingt, so tragen diese Auffassungen, nach der Isolierung neuer Isomere, ihr Urteil in sich selbst.

Die Wernersche Auffassung, welche die Möglichkeit von acht isomeren Benzolhexachloriden zuläßt, stimmt besser mit den Tatsachen überein. Die Stereoisomerie findet hier ihre Ursache in der verschiedenen Verteilung der Wasserstoff- und Chlor-Atome an der Unter- oder Oberseite der Fläche, in welcher sich die sechs Kohlenstoffatome befinden. Welche von diesen acht Stereoformeln jedem der vier jetzt bekannten Benzolhexachloride zuerteilt werden muß, darüber läßt sich vorläufig absolut keine Entscheidung treffen. Die Benennungen *cis*- oder *trans*-, die manchmal den Hexachloriden gegeben werden, können denn auch nur verwirrend wirken und sind deshalb zu verwerfen.

Methode zur Analyse der Zerlegungsprodukte.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der bei der Zerlegung der Benzolhexachloride erhaltenen Mischungen von Trichlorbenzolen wurde die thermische Analyse angewendet, und zwar, weil sich herausstellte daß alle drei Trichlorbenzole entstehen, die Methode van der Linden⁴⁾. Weil diese Methode die Konstruktion mindestens einer binären und einer ternären Erstarrungspunktslinie der drei reinen Trichlorbenzole erfordert, war in erster Linie die Darstellung der reinen Trichlorbenzole notwendig.

¹⁾ Soc. 61, 111 [1892]; P. Ch. S. 185, 232 [1897].

²⁾ B. 23, 1363 [1890].

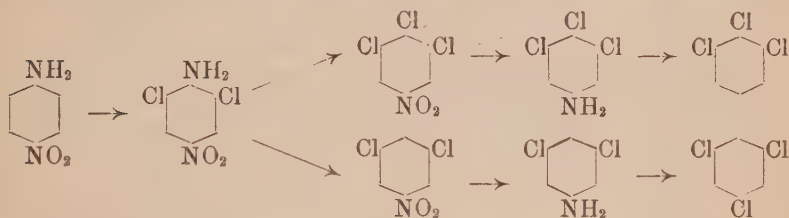
³⁾ P. Ch. S. 182, 143 [1897].

⁴⁾ Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 751 [1910]; R. 30, 314 [1911].

Für die Darstellung des asymmetrischen Trichlorbenzols wurde *p*-Dichlorbenzol nitriert, das Nitroprodukt reduziert und zuletzt die Aminogruppe nach Sandmeyer durch Chlor ersetzt.

α -C₆H₃Cl₃. Sdp. 209°. Erst.-Punkt 16.6°.

Das symmetrische und das vizinale Trichlorbenzol wurden beide aus *p*-Nitranilin nach dem untenstehenden Schema dargestellt¹⁾.



Hierbei ist noch das Folgende zu bemerken:

Die Überführung des *p*-Nitranilins in Dichlor-*p*-nitranilin lieferte nach dem Reidingschen Rezept eine gute Ausbeute. Der Ersatz der Amidogruppe in dem Dichlor-*p*-nitranilin durch Chlor oder Wasserstoff lieferte nur dann eine gute Ausbeute, wenn er ausgeführt wurde nach der schönen Diazotierungsmethode von Witt²⁾ in rauchender Salpetersäure. Die Reduktion der Nitroverbindungen gelang ohne Schwierigkeit mit Schwefelsäure und Eisenpulver nach dem Rezept von Holleman und Sluiter³⁾. Die letzte Phase dieser Darstellung, die Diazotierung des 3,4,5-Trichloranilins einerseits und des 3,5-Dichloranilins andererseits aber lieferte auf keinerlei Weise, auch nicht nach dem Verfahren Witts, eine befriedigende Ausbeute, im günstigsten Falle war sie 40–50%.

1.2.3-C₆H₃Cl₃. Erst.-Punkt 52.4°.

1.3.5-C₆H₃Cl₃. „ 62.7°.

Mit Hilfe dieser ganz reinen Komponenten wurden zwei binäre Erstarrungspunkt-Diagramme, nämlich von Gemischen des 1,2,4- und des 1,3,5-Trichlorbenzols und von denen des 1,2,4- und 1,2,3-Trichlorbenzols bestimmt. Von den ternären, das Verhältnis von 1,2,3- zu 1,3,5-, von 1,2,4- zu 1,3,5- und von 1,2,4- zu 1,2,3-Trichlorbenzol angehenden Linien wurde nur ein Teil bestimmt, weil die totale Kenntnis dieser Linien für die Analyse nicht notwendig war. (Man vergleiche über die Bestimmung von derartigen Linien: R. 30, 312.)

I. Erstarrungspunkte der Mischungen von 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbenzol.

1,2,3	100	84.6	72.6	59.8	49.7	39.7	24.9	19.7	10.2	0.0%
Anfangs-} Erst.-	52.4	44.1	36.9	28.1	20.1	10.9	4.6	7.3	12.0	16.6°
End-} Punkt	—	—	—	—	+ 2.6	—	+ 2.7°	—	—	—

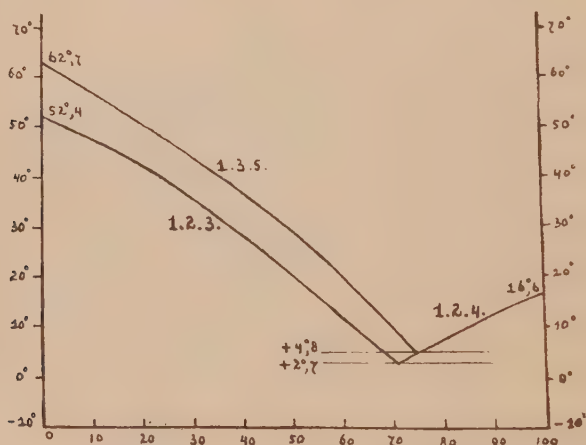
¹⁾ Siehe auch Reiding, R. 23, 357 [1904].

²⁾ B. 42, 2953 [1909] ³⁾ R. 25, 186 [1906].

II. Erstarrungspunkte der Mischungen von 1.3.5- und 1.2.4-Trichlor-benzol.

1.3.5	100	87.1	79.1	68.7	59.7	49.8	40.0	31.0	20.4	9.2	0.0%
Anfangs-} Erst.-	62.7	55.1	50.4	43.4	36.8	29.0	19.4	—	7.0	12.6	16.6°
End-} Punkt	—	—	—	—	—	—	4.6	4.75	4.8°	—	—

Werden diese Schmelzkurven im selben Koordinatensystem gezeichnet, Fig. 1, so fallen die Teile, wo das 1.2.4-Trichlorbenzol beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert, zusammen. Deshalb ist es erlaubt, wenn der Anfangs-Erstarrungspunkt eines Gemisches der drei Trichlorbenzole zu diesem Teile der Schmelzkurve gehört, den Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol direkt aus obenstehenden binären Schmelzkurven abzulesen; mit einem Wort, in diesem Falle darf die von mir aufgestellte vereinfachte Analysenmethode¹⁾ für ternäre Systeme angewendet werden.



Wie bei den binären Kurven gelang die Bestimmung der ternären ohne besondere Schwierigkeiten; Impfung ist hier allerdings geboten.

III. Zweite Erstarrungspunkte von ternären Gemischen, aus welchen beim Anfangs-Erstarrungspunkt 1.2.4-Trichlor-benzol krystallisiert.

% 1.2.3	% 1.3.5	zweiter Erst.-Punkt
100	—	+ 2.7°
89.05	10.95	+ 1.2°
78.9	21.1	— 0.45°
70.1	29.9	— 2.2°

¹⁾ R. 30, 314; Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 751 [1910].

Die Prozentzahlen sind berechnet auf die Gesamtmenge 1.2.3- + 1.3.5-Trichlorbenzol, weil der zweite Erstarrungspunkt unabhängig ist von der Quantität der beim Anfangs-Erstarrungspunkt auskrystallisierenden Komponente.

IV. Idem, doch beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert 1.2.3-Trichlor-benzol.

% 1.2.4	% 1.3.5	zweiter Erst.-Punkt
100	—	+ 2.7°
90.0	10.0	— 0.9°
78.5	21.5	— 4.7°

V. Idem, doch beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert 1.3.5-Trichlor-benzol.

% 1.2.4	% 1.2.3	zweiter Erst.-Punkt.
100	—	+ 4.8°
89.6	10.4	+ 1.1°
74.8	20.2	— 2.8°

Die Zerlegung der Benzol-hexachloride.

A. α -Benzol-hexachlorid.

Das α -Benzolhexachlorid wurde mit verschiedenen, Salzsäure absplattendenden Mitteln zerlegt; dieses geschah, um die Frage zu lösen, ob eine Änderung des Salzsäure absplattendenden Mittels eine Verschiedenheit der Zerlegungsprodukte mit sich führe. Ebenso wurde versucht, einen eventuellen Einfluß der Temperatur zu bestimmen.

Die Zerlegung mit alkoholischer Lauge wurde auf folgende Weise ausgeführt:

5 g dieser Substanz wurden am Rückflußkühler mit 50 cem absolutem Alkohol gekocht. Als alles gelöst war, wurde alkoholische Lauge im Überfluß zugefügt, aber so langsam, daß die Lösung fortwährend im Sieden blieb. Es bildete sich momentan ein Niederschlag des Alkalichlorides. Falls Äthylalkohol angewendet war, wurde eine halbe Stunde, falls Methylalkohol eine Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende Trichlor-benzol in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende flüssige Trichlorbenzol wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Zur Kontrolle dieser Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und der sich daran knüpfenden thermischen Analyse wurde ein Gemisch

der drei Trichlorbenzole von bekannter Zusammensetzung auf oben beschriebene Weise behandelt. Es ergab sich die Zusammensetzung von:

74.3 % 1.2.4-; 20.4 % 1.2.3-; 5.3 % 1.3.5-Trichlorbenzol.

Nach der Verarbeitung wurde als erster Erstarrungspunkt $+4.1^{\circ}$, als zweiter -0.8° gefunden. Aus den Kurven I und III läßt sich als Zusammensetzung des Gemisches ableiten:

74.1 % 1.2.4-; 20.0 % 1.2.3-; 5.9 % 1.3.5-Trichlorbenzol.

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den berechneten ist sehr befriedigend.

Die Abspaltung der Salzsäure wurde weiter noch mit Pyridin und Chinolin ausgeführt.

Die Abspaltung war quantitativ, wenn 5 g α -Benzolhexachlorid während einer Stunde mit 50 ccm Pyridin gekocht wurden. Bei Anwendung von Chinolin mußten 5 g der Substanz während etwa zehn Stunden auf $110-120^{\circ}$ gehalten werden. Zur Neutralisation des basischen Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt in verdünnte Salpetersäure gegossen. Die Ausbeute an Trichlorbenzol bei jedem Versuche war etwa 80 % der theoretischen, also eine sehr befriedigende, wenn man in Betracht zieht, mit welcher geringen Quantität α -Benzolhexachlorid jedesmal die Zerlegung vorgenommen wurde.

Untenstehende Tabelle vereinigt die erhaltenen Werte.

Bei den Versuchen 1, 6, 7 und 9 wurde durch Titration nach Volhard die abgespaltene Salzsäure bestimmt. In allen Fällen war sie gerade der Wert, der für die Abspaltung von drei Molekülen berechnet wird.

$\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
1. Äthylalkohol. Kali . . .	77.2	16.9	5.9	80°
2. » »	75.1	17.0	7.9	80°
3. » »	75.9	17.2	6.9	40°
4. » Natron	75.9	17.6	6.5	80°
5. Methylalkohol. Kali . . .	76.4	16.5	7.1	67°
6. » Natron	76.1	16.3	7.6	67°
7. Pyridin	86.8	3.2	10.0	117°
8. »	86.8	7.1	6.1	117°
9. Chinolin	84.8	6.7	8.5	$110-120^{\circ}$

Aus obigen Zahlen geht hervor:

Folgerungen:

1. Nicht nur das 1.2.4-Trichlorbenzol entsteht bei der Zerlegung des Benzolhexachlorids, wie die älteren Untersucher angeben, sondern es bilden sich auch die zwei anderen Isomeren.

2. Die Temperatur, bei welcher die Zerlegung vorgenommen wird, hat keinen merklichen Einfluß auf das Verhältnis der isomeren Trichlorbenzole (siehe Versuch 1 und 3).

3. Das Verhältnis der Isomeren ändert sich ebenfalls nicht, wenn man in dem Salzsäure abspaltenden Agens das Kali durch Natron oder den Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt (Versuche 1, 4, 5 und 6).

4. Eine sehr große Änderung im Salzsäure abspaltenden Mittel und zugleich im Medium, in welchem die Reaktion verläuft, bringt eine ziemlich starke Änderung in dem Verhältnis der entstehenden Trichlorbenzole mit sich. Die chemische Analogie von Pyridin und Chinolin zeigt sich in der Tatsache, daß bei beiden die isomeren Trichlorbenzole in nahezu demselben Verhältnis entstehen (Versuche 7, 8 und 9).

5. Der höhere Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol bei den Versuchen mit Pyridin und Chinolin entsteht auf Kosten des vizinalen, während der Gehalt an dem symmetrischen Trichlorbenzol bei jedem Versuche nahezu derselbe ist.

Analytische Belege zu obigen Versuchen.

Versuch 1. Anfangs-Erst.-Punkt $5.7^{\circ} = 77.2\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol (Kurve I). Zweiter Erstarrungspunkt (am unvermischten Reaktionsprodukt): -1.4° . Aus Kurve III berechnet sich für das Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol: 74.1:25.9%; Gehalt an 1.2.3 deshalb 16.9% und an 1.3.5: 5.9%.

Versuch 2. Anfangs-Erst.-Punkt $+4.6^{\circ} = 75.1\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.6° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol: 68.1:31.9%. 1.2.3 = 17.0%, 1.3.5 = 7.9%.

Versuch 3. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.0^{\circ} = 75.9\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Es gelang mir nicht, den zweiten Erstarrungspunkt am unvermischten Reaktionsprodukt zu bestimmen, weshalb so viel 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt wurde, daß dieses beim Anfangs-Erst.-Punkt auskristallisierte. Der zweite Erstarrungspunkt zeigt dann aber das Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol an (Kurve IV). Zweiter Erstarrungspunkt -0.3° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 91.7:8.3%. Gehalt an 1.3.5 deshalb $\frac{8.3}{91.7} 75.9 = 6.9\%$, 1.2.3 = 17.2%.

Versuch 4. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.0^{\circ} = 75.9\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -1.6° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 73.2:26.8% (Kurve III). Gehalt an 1.2.3 = 17.6%, 1.3.5 = 6.5%.

Versuch 5. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.3^{\circ} = 76.4\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.2° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 69.6:30.4%. Gehalt an 1.2.3 = 16.5%, 1.3.5 = 7.1%.

Versuch 6. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.1^{\circ} = 76.1\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.5° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 68.6 : 31.4 %. Gehalt an 1.2.3 = 16.3 %, 1.3.5 = 7.6 %.

Zur Kontrolle wurde hier ebenfalls das Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol im Reaktionsprodukt bestimmt. Zu 1 g wurde 0.300 g 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt, so daß diese Substanz beim Anfangs-Erst.-Punkt kristallisierte. Zweiter Erstarrungspunkt -0.4° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 91.4 : 8.6 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 7.2 %.

Versuch 7. Anfangs-Erst.-Punkt $10.6^{\circ} = 86.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Bei diesem Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol ist es nicht möglich, den zweiten Erstarrungspunkt am unvermischten Reaktionsprodukt zu bestimmen, weshalb 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt wurde. Zweiter Erstarrungspunkt -1.0° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 89.7 : 10.3 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 10.0 %, 1.2.3 = 3.2 %.

Versuch 8. Anfangs-Erst.-Punkt $10.6^{\circ} = 86.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zur Bestimmung eines zweiten Erstarrungspunktes wurde 1.3.5-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.1^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 92.4 : 7.6 % (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 7.1 %, 1.3.5 = 6.1 %.

Versuch 9. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsproduktes wurde nach der Vakuumdestillation das Produkt mit wenig konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt zur Entfernung von eventuell anwesendem Chinolin. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde die Flüssigkeit mit einigen Körnern gebrannten Kalkes getrocknet, und an diesem Produkt wurden die Erstarrungspunkte bestimmt.

Anfangs-Erst.-Punkt $9.6^{\circ} = 84.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. 1.3.5-Trichlorbenzol wurde zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.2^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 92.7 : 7.3 % (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 6.7 %, 1.3.5 = 8.5 %.

Die Zerlegung des α -Benzolhexachlorides mit Anilin verläuft noch viel langsamer als die mit Chinolin. Nach einer Erhitzung mit Anilin während 5 Stunden auf $110-120^{\circ}$ waren nur etwa 20 % der Substanz in Trichlorbenzol und Salzsäure übergegangen.

B. β -Benzolhexachlorid.

Zur quantitativen Zerlegung des β -Isomeren wurde die Substanz während 4 Stunden am Rückflußkühler mit einem Überfluß alkoholischer Lauge gekocht. Die weitere Aufarbeitung geschah wie beim α -Isomeren. Die abgespaltene Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt, sie war der theoretisch berechnete Wert.

β -C ₆ H ₆ Cl ₆	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
10. Äthylalkohol. Kali . . .	86.4	5.3	8.3	80°

Die Zerlegung des β -Benzolhexachlorides liefert die Trichlorbenzole in einem anderen Verhältnis, als die des α -Isomeren, was auch zu erwarten war. Wenn man aber obenstehende Werte mit den beim α -Isomeren erhaltenen vergleicht, wo die Zerlegung mit Pyridin oder Chinolin ausgeführt wurde, sieht man eine merkwürdige Übereinstimmung. Deshalb drängt sich die Frage auf, ob wir es hier mit einer zufälligen Übereinstimmung zu tun haben oder ob möglicherweise in Pyridin und Chinolin das α -Isomere sich in das β Isomere umwandelt, bevor die Salzsäure sich abgespalten. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Verhalten des β -Isomeren Pyridin gegenüber untersucht.

0.510 g β $C_6H_6Cl_6$ wurde mit 5—6 ccm Pyridin während einer Stunde gekocht. Darauf wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und die abgespaltene Salzsäure nach Volhard titriert.

Gef. 8.8 mg. Ber. 192 mg.

Nur $\pm 5\%$ des β - $C_6H_6Cl_6$ waren zerlegt. Das β - $C_6H_6Cl_6$ spaltet sich also sehr schwer unter Einwirkung von Pyridin, so daß die oben ausgesprochene Hypothese nicht zutrifft und die Übereinstimmung deshalb bloß eine zufällige ist.

C. γ -Benzol-hexachlorid.

Die Zerlegung des γ -Isomeren und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz wie beim α -Isomeren.

γ - $C_6H_6Cl_6$	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
11. Äthylalkohol. Kali . . .	82.4	4.7	12.9	80°

Auch in diesem Falle bilden sich also wieder alle drei Isomeren, aber in etwas anderem Verhältnisse, als bei den anderen Benzolhexachloriden.

Das δ -Benzolhexachlorid isolierte ich in zu geringer Quantität, als daß ich die Zerlegung quantitativ hätte verfolgen können.

Analytische Belege.

Versuch 10. Anfangs-Erst-Punkt $+10.3^\circ = 86.4\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zur Bestimmung eines zweiten Erstarrungspunktes wurde 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt -0.8° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 90.4 : 9.6 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 9.2 %, 1.2.3 = 4.4 %.

Kontrollebestimmung. 1.3.5-Trichlorbenzol wurde zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.4^\circ$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol

93.2 : 6.8 %. Gehalt an 1.2.3 = 6.3 %, 1.3.5 = 7.3 %. Die Mittelwerte sind in die Tabelle aufgenommen.

Versuch 11. Anfangs-Erst.-Punkt 8.4° = 82.4 % 1.2.4 Trichlorbenzol.

a) 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt -2.3° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 85.8 : 14.2 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 13.6 %, 1.2.3 = 4.0 %.

b) 1.3.5-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.2^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 93.8 : 6.2 % (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 5.4 %, 1.3.5 = 12.2 %.

Die oben zitierten Zahlen sind die Mittelwerte.

Die bisher angewendeten, Salzsäure entziehenden Mittel hatten alle einen mehr oder weniger stark basischen Charakter. Es war die Frage, ob sich die Zerlegung auch ausführen ließ mit geringen Quantitäten von Katalysatoren wie AlCl_3 oder FeCl_3 . Als Lösungsmittel bei diesen Versuchen wurde Tetrachlorkohlenstoff angewendet. Die Benzolhexachloride wurden hierin gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine geringe Quantität AlCl_3 oder FeCl_3 zugefügt und die Lösung während 3 Stunden gekocht. Eventuell sich abspaltende Salzsäure wurde in vorgelegter alkoholischer Lauge aufgefangen, aber bei keinem Versuch trat eine merkliche Salzsäureentwicklung ein. Bei Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs krystallisierten stets die Benzolhexachloride unverändert aus.

Versuche zur stufenweisen Abspaltung.

5 g $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, und der siedenden Lösung wurde tropfenweise soviel methylalkoholische Natronlauge zugefügt, als zur Abspaltung nur eines Moleküls Salzsäure berechnet war. Jetzt wurde der Methylalkohol größtenteils abgedampft. Nach Abkühlung krystallisierte unverändertes $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, Schmp. 157° . Derselbe Versuch wurde mit Äthylalkohol und äthylalkoholischem Kali wiederholt, aber auch in diesem Falle wurde unverändertes $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ wiedergewonnen. Auch beim β -Isomeren war das Resultat dasselbe. Weiter wurde der Versuch, jedoch jetzt bei Zimmertemperatur, ausgeführt mit dem α - und dem γ -Isomeren, aber auch so gewinnt man die unveränderten Substanzen größtenteils zurück. Es gelang also nicht, die Abspaltung stufenweise auszuführen; stets spalteten sich drei Moleküle Salzsäure zugleich ab.

Beweise für die Bildung des 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzols.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde aus den Anfangs- und den zweiten Erstarrungspunkten berechnet. Ohne weiteres wurde deshalb angenommen, daß die Reaktionsprodukte nur aus Trichlorbenzolen bestünden und die Herabsetzung der Erstarrungspunkte nur durch 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol verursacht werden könne. Um dessen ganz gewiß zu sein, habe ich eines von den

Reaktionsprodukten (4) fraktioniert und von den zuerst und den zuletzt übergegangenen Tropfen der Brechungsindex bestimmt.

Der erste Tropfen destillierte absolut klar bei 208.5°.

Erste Fraktion 4 Tropfen $n_{20} = 1.5730$

Letzte » 2 » $n_{20} = 1.5734$

Rückstand im Kolben $n_{19.5} = 1.5735$

Bei niedrigerer Temperatur siedende Substanzen müssen sich in der ersten Fraktion, höher siedende in der letzten oder im Rückstand angehäuft haben. Daß die drei Werte nahezu dieselben sind, deutet schon auf die Abwesenheit von Fremdstoffen hin.

Die Brechungsindices des 1.2.3- und des 1.3.5-Trichlorbenzols wurden auf folgende Weise annähernd bestimmt.

1.2.4-C₆H₃Cl₃ $n_{19} = 1.5732$

50 % 1.2.4 + 50 % 1.2.3 $n_{19} = 1.5754$

Durch Extrapolation für 1.2.3 $n_{19} = 1.5776$

69 % 1.2.4 + 31 % 1.3.5 $n_{19} = 1.5711$

Durch Extrapolation für 1.3.5 $n_{19} = 1.5662$

Mit diesen Werten läßt sich annähernd für den Brechungsindex des Reaktionsproduktes 4 berechnen:

$$0.759 \times 1.5732 + 0.176 \times 1.5776 + 0.065 \times 1.5662 = 1.5735.$$

Vergleicht man diesen Wert mit den drei oben erhaltenen, so ist es deutlich, daß merkliche Quantitäten Fremdstoffe unmöglich anwesend sein können. Die Reaktionsprodukte bestehen also nur aus Trichlorbenzolen.

Rein chemisch war bisher nur die Anwesenheit des 1.2.4-Trichlorbenzols im Reaktionsprodukt bewiesen. Es war mir deshalb erwünscht, dieses auch für das 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol zu tun.

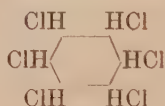
170 g des rohen Benzolhexachlorides wurden mit alkoholischer Lauge gekocht. Das erhaltene Trichlorbenzol wurde zur partiellen Trennung der Isomeren fraktioniert. Dieses führte aber absolut nicht zum Ziel, weil die Siedepunkte der drei Trichlorbenzole einander ganz nahe liegen. Die Trennung mittels der Sulfonierungsprodukte gelang besser.

Die drei Trichlorbenzole lassen sich ziemlich leicht in die entsprechenden Sulfosäuren überführen, wenn man sie während einiger Stunden auf der Maschine mit einem Überschuß rauchender Schwefelsäure (15 % Schwefelsäureanhydrid) schüttelt. Das *symmetrische* Trichlorbenzol löst sich etwas weniger leicht als die beiden anderen. Die schwefelsauren Lösungen wurden in Wasser ausgegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Bariumsalz der 1.2.4-Trichlorbenzol-sulfosäure krystallisiert in der Form langer, glänzender Nadeln oder Stäbchen, schwer löslich in Wasser; das Bariumsalz der 1.2.3-Trichlorbenzol-sulfosäure in der Form schimmernder, sechseckiger Blättchen, ebenfalls wenig löslich in Wasser, und das Bariumsalz der 1.3.5-Trichlorbenzol-sulfosäure in der Form viel größerer, sternförmig gruppiertter Blätter, ebenfalls schwer löslich in Wasser.

Das aus 170 g Benzolhexachlorid erhaltene Trichlor-benzol wurde auf dieselbe Weise in die Sulfosäuren übergeführt, die Lösung in Wasser ausgegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die so erhaltenen Mutterlaugen wurden vereinigt und einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die zuerst erhaltenen Krystallfraktionen bestanden nur aus den glänzenden Nadeln des Bariumsalzes der 1.2.4-Trichlor-benzol-sulfosäure. Bei weiterer Verdampfung des Lösungsmittels aber krystallisierten neben den Nadeln die kleinen, sechsseitigen Blättchen des Bariumsalzes der 1.2.3-Trichlor-benzol-sulfosäure. Die Krystalle des Bariumsalzes der 1.3.5-Trichlor-benzol-sulfosäure gelang es mir nicht auf diese Weise wahrzunehmen.

Die zuletzt erhaltene Krystallfraktion, nahezu ganz aus Blättern bestehend, wurde in die freie Sulfosäure übergeführt, und diese wurde während einiger Stunden auf 260° erhitzt. Eine geringe Quantität einer festen Substanz sublimierte in langen Nadeln in den vorgelegten Kühler. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war 63°, und mit 1.3.5-Trichlor-benzol gemischt schmolzen sie bei 63—64°. Es war deshalb *symmetrisches* Trichlor-benzol. Jeder Zweifel an dem Entstehen der drei Trichlor-benzole bei der Zerlegung der Benzolhexachloride ist deshalb beseitigt.

Als Hauptprodukt der Zerlegung der Benzolhexachloride entsteht in allen Fällen das *asymmetrische* Trichlor-benzol. Betrachten wir die für alle isomeren Benzolhexachloride geltende Strukturformel, weil uns, wie schon oben bemerkt, von den Stereo-



formeln nichts Näheres bekannt ist, und nehmen wir an, daß die Abspaltung der Salzsäure hauptsächlich an zwei nebeneinander stehenden C-Atomen stattfindet — eine Annahme, die mir berechtigt scheint, weil auch bei den aliphatischen Verbindungen Abspaltung von Halogenwasserstoff meistens an neben einander stehenden C-Atomen geschieht —, so kann man sich leicht überzeugen, daß die Möglichkeit, daß 1.2.4-Trichlor-benzol sich bildet, weitaus die größte ist. Daneben aber ist auch die Möglichkeit, daß 1.3.5-Trichlor-benzol sich bildet, noch eine ziemlich große. Die Entstehung des vizinalen ist aber unmöglich, wenn die Salzsäure-Abspaltung nur an neben einander stehenden C-Atomen stattfindet. Wenn deshalb die Zerlegung der Benzolhexachloride bis etwa 17 % des

vizinalen Trichlor-benzols liefert, so müssen wir auf eine erhebliche Abspaltung von Salzsäure an nicht neben einander stehenden C-Atomen schließen; ob sie in *meta*- oder *para*-Stellung sich befinden, bleibt aber unentschieden.

Wie ich schon früher bemerkte, bildet sich auch bei der direkten Einführung von drei Atomen Chlor in das Benzol das 1.2.4-Trichlorbenzol als Hauptprodukt. Ein näherer Vergleich mit meinen hier erhaltenen Zahlen ist leider nicht möglich, weil quantitative Untersuchungen über diese Einführung ganz fehlen. Mouneyrat und Pouret¹⁾ chlorierten ein Gemisch von *m*- und *p*-Dichlorbenzol und erhielten etwa gleiche Quantitäten an *symmetrischem* und *asymmetrischem* Trichlorbenzol und nur sehr wenig des vizinalen Trichlorbenzols, während Cohen und Hartley²⁾ reines *o*- und reines *m*-Dichlorbenzol chlorierten und in beiden Fällen nur 1.2.4-Trichlorbenzol isolierten. Ich muß aber bemerken, daß es sehr zu bezweifeln ist, ob dieser Vergleich neue Gesichtspunkte eröffnen würde, weil wir es im Grunde mit ganz verschiedenen Prozessen zu tun haben.

Amsterdam, Januar 1912. Organ.-chem. Univ.-Laboratorium.

30. Emil Fischer, Julius Holzapfel und Hans v. Gwinner: Über optisch-aktive Dialkyl-essigsäuren.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Die Untersuchung der optisch-aktiven Propyl-isopropyl-cyanessigsäure³⁾ hat ergeben, daß der Unterschied von Propyl und Isopropyl genügt, um eine ziemlich starke optische Asymmetrie des Moleküls hervorzubringen. Da aber diese Wirkung durch die Eigenart der Isopropyl-Gruppe bedingt sein konnte, die auch in manchen chemischen Reaktionen hervortritt, so erschien es erwünscht, in gleicher Art den Unterschied von Butyl und Isobutyl in Bezug auf die Asymmetrie des Moleküls zu untersuchen. Da wir bei der Synthese der Butyl-isobutyl-cyan-essigsäure auf Schwierigkeiten stießen, so haben wir statt dessen die leichter darstellbare Butyl-isobutyl-essigsäure studiert.

Durch Krystallisation des Brucinsalzes ist uns die Spaltung des Racemkörpers gelungen, und wir haben die rechtsdrehende Säure bis zu $[\alpha]_D^{22} = +5.73^\circ$ bringen können. Dieser Wert genügt zum

¹⁾ C. r. **127**, 1028. ²⁾ Soc. **87**, 1363.

³⁾ E. Fischer und E. Flatau, B. **42**, 2981 [1909].

Beweise, daß auch der Strukturunterschied zwischen Butyl und Isobutyl eine erhebliche optische Asymmetrie hervorruft.

Zum Vergleich haben wir ferner die Propyl-isobutyl-essigsäure und die Propyl-isopropyl-essigsäure dargestellt. Erstere ließ sich ebenfalls durch das Brucinsalz spalten, und wir haben von der rechtsdrehenden Säure ein Präparat von $[\alpha]_D^{22} = +9.8^{\circ}$ gewonnen. Weniger befriedigend waren die Resultate bei der Propyl-isopropyl-essigsäure. Mittels des Chinidinsalzes ist es zwar einige Male gelungen, eine schwach drehende Säure herzustellen. Da der Versuch aber noch öfter mißglückte, so muß hier die Aufgabe der Spaltung in die optischen Komponenten noch als ungelöst gelten.

Butyl-isobutyl-essigsäure.

Als Ausgangsmaterial diente Isobutyl-malonester, der schon von Conrad, Bischoff und Guthzeit dargestellt wurde¹⁾. Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, haben wir das Rohprodukt zur Entfernung unveränderten Malonesters mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und später unter vermindertem Drucke sorgfältig fraktioniert. Für die nachfolgenden Versuche diente ein Rohprodukt, das bei ungefähr 10 mm Druck von 111–113° (korr.) siedete.

0.2076 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄ (216.15). Ber. C 61.11, H 9.33.

Gef. » 61.48, » 9.35.

Butyl-isobutyl-malonsäure-diäthylester.

Eine Lösung von 6.4 g Natrium in 100 ccm Alkohol wurde mit 60 g Isobutylmalonester vermischt und nach Zusatz von 38 g *n*-Butylbromid²⁾ am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bald begann die Abscheidung von Natriumbromid. Zur Vollendung der Reaktion wurde 7 Stunden gekocht, dann der Alkohol zum größten Teile abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, das Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers das Öl unter vermindertem Drucke fraktioniert. Bei ungefähr 10 mm Druck gingen zwischen 137° und 140° nahezu 45 g des gesuchten Esters über. Die Analyse ergab ziemlich gut stimmende Zahlen:

0.2180 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.2002 g H₂O.

C₁₅H₂₈O₄ (272.2). Ber. C 66.13, H 10.37.

Gef. » 65.70, » 10.28.

¹⁾ A. 209, 236 [1881]; B. 28, 2622 [1895].

²⁾ Dieses Bromid haben wir bei Beginn der Versuche aus *n*-Butylalkohol dargestellt, der aus Glycerin durch Spaltpilzgärung nach Fitz gewonnen war, später aber von C. A. F. Kahlbaum gekauft.

Natürlich ist es schwer zu sagen, ob eine solche Flüssigkeit ganz einheitlich ist. Wir haben deshalb größeren Wert auf die Reinigung der festen Säure gelegt, die ein gut krystallisiertes Natriumsalz liefert.

Butyl-isobutyl-malonsäure.

40 g Ester wurden mit einer Lösung von 23 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Während der Operation schied sich das Natriumsalz als dicker Krystallbrei ab. Dieser wurde nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die zur Hälfte eingeeengte Mutterlauge gab beim Abkühlen eine zweite Krystallisation. Die Gesamtmenge des Salzes wurde in 100 ccm heißem Methylalkohol gelöst, von einem geringen Rückstande abfiltriert und nach Zusatz von 200 ccm absolutem Methylalkohol der Krystallisation schließlich bei 0° überlassen. Als das im Exsiccator getrocknete Salz in wäßriger Lösung durch Schwefelsäure zersetzt wurde, fiel die Butyl-isobutyl-malonsäure als farbloses, rasch krystallinisch erstarrendes Öl aus. Sie wurde filtriert, mit kaltem Wasser verrieben, sorgfältig ausgewaschen und für die Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1675 g Subst.: 0.3744 g CO₂, 0.1383 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄ (216.16). Ber. C 61.06, H 9.33.

Gef. » 60.96, » 9.24.

Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 17.5 g oder 55 % der Theorie. Der Verlust ist hauptsächlich durch die Krystallisation des Natriumsalzes verursacht, die wir ausführten, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. In der Tat konnten wir aus den Mutterlaugen noch 8 g Säure gewinnen, die aber keine Verwendung für die späteren Versuche fanden. Die Säure schmilzt nicht ganz konstant wegen beginnender Entwicklung von Kohlensäure bei 136—138°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich in merklicher Menge. Von Alkalien und wäßrigem Ammoniak wird sie sehr leicht gelöst. Die neutrale, ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen farblosen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag. Die heiße, verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Chlorcalcium und Chlorbarium krystallinische Niederschläge der betreffenden Salze.

Butyl-isobutyl-essigsäure.

15 g reine Butyl-isobutyl-malonsäure wurden im Ölbade 1³/₄ Stunden auf 160° erhitzt, wobei eine regelmäßige Kohlensäureentwicklung stattfand, und dann der Rückstand unter ungefähr 10 mm Druck

destilliert. Bei weitem der Hauptteil ging als farbloses Öl bei 145—145.5° (korr.) über. Dieses Präparat wurde direkt analysiert.

0.1802 g Subst.: 0.4615 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂ (172.16). Ber. C 69.72, H 11.71.

Gef. » 69.85, » 11.83.

Wir glauben, daß es ein einheitliches Produkt war. Die Säure ist in Wasser nur wenig löslich und besitzt nur einen schwachen Geruch; in Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser Niederschlag aus. Es ist in überschüssigem Ammoniak leicht löslich und fällt beim Wegkochen des Ammoniaks häufig in mikroskopischen Nadeln wieder aus. Das Calciumsalz fällt ebenfalls aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorcalcium aus und ist in heißem Wasser recht schwer löslich. Das Ammoniumsalz wird beim Kochen der wäßrigen Lösung langsam zersetzt unter Abscheidung der Säure.

d-Butyl-isobutyl-essigsäure.

Zur Darstellung des Brucinsalzes wurden 6 g reine Butyl-isobutyl-essigsäure mit 14 g trockenem Brucin in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und in ein auf 30° erwärmtes Gemisch von 60 ccm Alkohol und 1200 ccm Wasser unter Umschütteln langsam eingegossen. Dabei schied sich ein wenig Salz als Öl ab. Die Mutterlauge wurde abgegossen, der ölige Rückstand in wenig Alkohol gelöst und zur Hauptflüssigkeit wieder zugefügt. Als diese Lösung unter möglichst geringem Druck auf ungefähr ein Liter eingeeengt wurde, begann die Krystallisation. Nach längerem Stehen bei 0° betrug die Menge der Krystalle 2.5 g. Die Mutterlauge wurde wieder in derselben Weise bis auf ungefähr 700 ccm eingeeengt und ergab dann nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank weitere 3 g des Brucinsalzes. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Krystallisationen erhalten werden, die aber nicht mehr so rein waren. Das Salz bildet meist mikroskopisch kleine Prismen; es läßt sich in der vorher angegebenen Weise umkrystallisieren und ist in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer löslich. Die zuerst erhaltenen 5.5 g wurden zur Gewinnung der freien Säure mit 25 ccm 2-n. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt, die Fettsäure ausgeäthert, die ätherische Lösung nochmals mit Schwefelsäure sorgfältig geschüttelt, dann mit Wasser mehrmals gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb die aktive Säure als farbloses Öl zurück und wurde unter etwas weniger als 1 mm Druck destilliert. Sie ging in der Nähe von 100° über, und die Ausbeute betrug 1.3 g.

Das Präparat drehte bei 21.5° im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $+2.22^{\circ}$ nach rechts und hatte die Dichte 0.8927. Mithin $[\alpha]_D^{21.5} = +4.98^{\circ}$. Zur weiteren Reinigung der *d*-Säure haben wir sie wieder in das Brucinsalz übergeführt. 1.5 g Säure wurden mit 4 g Brucin in wenig Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und unter geringem Druck eingengt. Das auskrystallisierte Salz wurde dann wieder zersetzt und von neuem die Drehung bestimmt. Diese Operation ergab bei Wiederholung langsam steigende Werte. Nach dem 14. Male wurde der Wert der Drehung konstant. Er betrug unter den oben genannten Bedingungen $[\alpha]_D^{21.5} = +5.73^{\circ}$. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0.1548 g Sbst.: 0.3946 g CO_2 , 0.1646 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172.16). Ber. C 69.72, H 11.71.

Gef. » 69.52, » 11.90.

Bei einer zweiten Operation haben wir absichtlich, um die Ausbeute zu erhöhen, größere Mengen des Brucinsalzes anskrystallisieren lassen. Dementsprechend war aber auch zur Erzielung der gleichen Aktivität eine viel öftere Wiederholung der Krystallisation notwendig. Selbstverständlich ist die Ausbeute an dem höchstdrehenden Produkt recht klein. Aus 12 g Racemkörper erhielten wir nach 9-maliger Krystallisation des Brucinsalzes 1.5 g Säure (25 % der Theorie) von $[\alpha]_D^{22} = +5.18^{\circ}$; dann nach weiteren 3 Krystallisationen 0.5 g Säure von $[\alpha]_D^{22} = +5.73^{\circ}$.

Ob damit der richtige Wert schon erreicht wurde, ist schwer zu sagen.

Im Folgenden geben wir noch einige Zahlen über das Drehungsvermögen von Lösungen der Säure in Xylol, Alkohol und *n*-Natronlauge.

1. 0.02355 g Sbst., gelöst in Xylol. Gesamtgewicht der Lösung: 0.16615 g. Also Prozentgehalt 14.2. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^{\circ} = +0.45^{\circ} (\pm 0.03)$.

2. 0.02240 g Sbst., gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung: 0.1641 g. Also Prozentgehalt 13.7. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^{\circ} = +0.41^{\circ}$.

3. 0.02190 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge (etwas mehr als 1 Mol.). Gewicht der Lösung: 0.21578 g. Also Prozentgehalt 10.1. Die anfangs etwas trübe Lösung war nach 48 Stunden klar, aber gelb gefärbt. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^{\circ} = +0.36^{\circ} (\pm 0.03)$.

Propyl-isobutyl-essigsäure.

Auch hier diente der Isobutyl-malonsäure-ester, der in derselben Weise wie vorher gereinigt war, als Ausgangsmaterial.

Propyl-isobutyl-malonsäure-diäthylester.

Eine Lösung von 16 g Natrium in 250 ccm Alkohol wurde mit 135 g Isobutyl-malonester vermischt und nach Zusatz von 120 g *n*-Propyljodid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Abscheidung von Jodnatrium begann sehr bald. Nach zwei Stunden wurde der Alkohol zum größten Teile abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, eingedampft und das Öl im Vakuum fraktioniert. Bei ungefähr 9.5 mm Druck und bei 126° (korr.) gingen 122.3 g oder 76 % der Theorie des Esters über, der folgende Zahlen ergab:

0.1614 g Sbst.: 0.3827 g CO₂, 0.1463 g H₂O.

C₁₄H₂₆O₄ (258.21). Ber. C 65.06, H 10.15.

Gef. » 64.67, » 10.14.

Auf die weitere Reinigung haben wir verzichtet, da die entsprechende Säure hierfür besser geeignet ist.

Propyl-isobutyl-malonsäure.

100 g Ester wurden mit einer Lösung von 62 g (4 Mol.) Natriumhydroxyd in 62 ccm Wasser und 250 ccm Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Natriumsalz als dicker Krystallbrei abschied. Dieser wurde nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Die eingeeengte Mutterlauge gab eine zweite Krystallisation, die mit der ersten gemeinsam verarbeitet wurde. Das Salz wurde scharf abgepreßt, im Exsiccator getrocknet und in viel Wasser gelöst. Als die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzt wurde, fiel die Propyl-isobutyl-malonsäure als farbloses, schnell erstarrendes Öl aus. Sie wurde filtriert, scharf abgepreßt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung läßt sie sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Sie scheidet sich daraus in ziemlich derben Prismen oder Platten ab. Da hierbei aber größere Verluste eintreten, haben wir es vorgezogen, die Säure in heißem Benzol zu lösen und mit Petroläther wieder zu fällen. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 54.6 g oder 70 % der Theorie. Hiervon wurde eine Probe für die Analyse I bei 100° über Paraffin getrocknet; zu der Analyse II diente ein aus Wasser umkrystallisiertes Präparat.

I. 0.1596 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.1299 g H₂O. — II. 0.1501 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.1223 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₄ (202.14). Ber. C 59.37, H 8.97.

I. Gef. » 59.13, » 9.11.

II. Gef. » 59.12, » 9.12.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr gegen 145—147° (korr. 147—149°) unter lebhafter Gasentwicklung, nachdem sie schon von 135° an anfing, etwas zu sintern. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, erheblich schwerer in Benzol. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen undeutlich krystallinischen, farblosen Niederschlag.

Propyl-isobutyl-essigsäure.

30 g reine Propyl-isobutyl-malonsäure wurden im Ölbade zwei Stunden auf 160° erhitzt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 8.5 mm Druck und gegen 122° (korr.) gingen 23 g eines farblosen Öles über, welches direkt analysiert wurde.

0.1612 g Sbst.: 0.4029 g CO₂, 0.1635 g H₂O.

C₉H₁₈O₂ (158.14). Ber. C 68.29, H 11.47.

Gef. » 68.17, » 11.35.

Die Säure destillierte unter 12 mm Druck vollständig bei 125—127°, sie ist in Wasser recht schwer, in Alkohol und Äther dagegen sehr leicht löslich. Ferner lört sie sich leicht in Ammoniak, und beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks bleibt die verdünnte Lösung klar. Diese Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen farblosen Niederschlag des Silbersalzes, der auch in kochendem Wasser äußerst schwer löslich ist. In überschüssigem Ammoniak löst er sich leicht; verjagt man dann durch Kochen das Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz als weißer, lockerer Niederschlag ab, der teilweise aus mikroskopisch feinen Nadeln besteht. Die ziemlich konzentrierte ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium einen Niederschlag. Die stark verdünnte ammoniakalische Lösung bleibt aber auf Zusatz von Chlorcalcium klar. Dagegen erscheint der Niederschlag in der Wärme und besteht dann aus mikroskopisch feinen Nadeln. Diese lösen sich in der Kälte wieder in erheblicher Menge. In sehr verdünnten Lösungen verschwindet deshalb beim Abkühlen der Niederschlag vollständig. Das spezifische Gewicht der Säure beträgt 0.8928 bei 20°.

d-Propyl-isobutyl-essigsäure.

20 g Säure wurden mit 50 g trockenem Brucin in 180 ccm heißem Alkohol gelöst und in ein Gemisch von 1500 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, das auf 30° erwärmt war, unter Umschütteln eingegossen. Beim Abdampfen im Vakuum auf etwa 550 ccm fielen 38 g Salz krystallinisch aus; diese wurden abgepreßt, mit Wasser gewaschen, wieder mit Alkohol aufgenommen und in 600 ccm Wasser gegossen; die Lösung wurde dann auf ungefähr 100 ccm im Vakuum abgedampft,

wobei wieder ein Teil des Salzes krystallinisch ausfiel. Dieser Prozeß wurde im ganzen 21-mal wiederholt. Das in mikroskopisch kleinen Prismen ausfallende Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer löslich. Zur Gewinnung der freien Säure wurde es mit 2-n.-Schwefelsäure zersetzt, sorgfältig ausgeäthert, die ätherische Lösung nochmals mit Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers bleibende Öl wurde bei 0.5 mm Druck destilliert und ging bei ungefähr 100° über. Die so gewonnene Säure ist ein farbloses Öl vom spezifischen Gewicht 0.8876 bei 22° und zeigte $[\alpha]_D^{22} = +9.8^\circ$. Das Drehungsvermögen war nach einem halben Jahre unverändert. Um den Gang der Spaltung durch das Brucinsalz zu verfolgen, haben wir auch einige Zwischenkrystallisationen und zwar die erste, dritte, neunte und zwölfte in die Säure verwandelt und diese optisch geprüft. Wir führen folgende Zahlen an, die aus der beobachteten Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 22° mit der Dichte 0.8876 berechnet sind.

1. Krystallisation	$[\alpha]_D^{22} = +6.15^\circ$,
3. » 	$[\alpha]_D^{22} = +6.65^\circ$,
9. » 	$[\alpha]_D^{22} = +9.24^\circ$,
12. » 	$[\alpha]_D^{22} = +9.80^\circ$,
21. » 	$[\alpha]_D^{22} = +9.80^\circ$.

Die aus der 12. Krystallisation erhaltene Säure wurde auch noch durch die Analyse auf ihre Reinheit geprüft.

0.1578 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.1619 g H₂O.

C₉H₁₈O₂ (158.14). Ber. C 68.29, H 11.47.

Gef. » 68.21, » 11.48.

Selbstverständlich ist das Verfahren sehr verlustreich. Nach der 16. Krystallisation betrug die Menge der Säure nur noch 3 g und nach der 21. Krystallisation nur 0.5 g oder 5 % der Theorie. Man sieht aus den Resultaten, daß mit dem Brucinsalz sich keine Säure von höherem Drehungsvermögen erhalten läßt. Ob damit aber der Endwert schon erreicht ist, müssen wir, wie in ähnlichen Fällen, unentschieden lassen.

Propyl-isopropyl-essigsäure.

Die Malonester-Methode scheint für die Bereitung dieser Säure wenig geeignet zu sein, denn es ist uns nicht gelungen, in Isopropylmalonester auf die gewöhnliche Art durch Behandlung mit Propyljodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung die Propylgruppe soweit einzuführen, daß sich der Dialkylmalonester als an-

nähernd reines Präparat hätte isolieren lassen. Selbst die Einführung des Methyls stößt hier auf Schwierigkeiten. Diese Beobachtungen ergänzen die ältere Angabe von E. Fischer und A. Diltthey¹⁾ über die Schwierigkeit der Bereitung des Diisopropyl-malonesters. Wir sind deshalb zur Gewinnung der Propyl-isopropyl-essigsäure ausgegangen von der Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure²⁾.

Wie die Entdecker der letzteren bereits bemerkt haben, ist sie recht beständig gegen Alkali, und wir können hinzufügen, daß sie auch der Wirkung der kochenden Salzsäure sehr lange widersteht. Wir waren deshalb genötigt, zur Verseifung der Cyangruppe starke Schwefelsäure anzuwenden und auf dem Wasserbade zu erhitzen. Dabei entsteht das Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure. Dieses zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und das Amid der Propyl-isopropyl-essigsäure, welches schließlich durch salpetrige Säure in die Dialkyl-essigsäure selbst umgewandelt wurde.

Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure,



50 g Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure wurden mit 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt, in einem lose verschlossenen Kolben 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die tiefdunkle Lösung in viel (ca. 2 l) Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene Öl wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft, wobei ein brauner Sirup zurückblieb. Dieser wurde mit Petroläther gewaschen, um die unveränderte Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure zu entfernen. Er erstarrte dann meist sehr schnell. Das entstandene Amid wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei es meist farblose, büschelförmig verwachsene Prismen bildet. Ausbeute: 35 g oder 63% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1574 Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.1300 g H₂O. — 0.170 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 762 mm).

C₉H₁₇O₃N (187.15). Ber. C 57.71, H 9.16, N 7.49.

Gef. » 57.80, » 9.24, » 7.25.

Der Körper schmilzt gegen 137° (korr.) unter Gasentwicklung; er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, erheblich schwerer in heißem Ligroin und Benzol.

¹⁾ A. 335, 337 [1904].

²⁾ B. 42, 2981 [1909].

Propyl-isopropyl-essigsäure-amid.

Das Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure wurde in einem Kolben nach Claisen mit freier Flamme erhitzt. Hierbei entwickelte sich zunächst Kohlensäure, wobei ein kleiner Teil der Substanz sublimierte. Darauf schmolz die gesamte Menge, und es destillierte gegen 250° ein Öl, das in der gekühlten Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese läßt sich aus ungefähr der 25-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisieren, wobei sie feine, farblose Nadeln oder Spieße bildet. Sie riecht besonders in heißer, wäßriger Lösung stark mentholähnlich. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform und recht schwer in Petroläther. Ein aus der ätherischen Lösung durch Petroläther gefälltes Präparat schmolz bei 129—130° (korr. 131—133°) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.1603 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 767 mm).

C₈H₁₇ON (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97, N 9.79.

Gef. » 67.16, » 11.96, » 9.58.

Propyl-isopropyl-essigsäure.

Um aus dem Amid die freie Säure zu gewinnen, wurden 5 g in 50 ccm 70-prozentiger Schwefelsäure gelöst und im Laufe von einer halben Stunde 15 g Natriumnitrit eingetragen. Die Temperatur, welche sehr stark stieg, wurde auf 80° gehalten. Nach dem Abkühlen haben wir mit Eiswasser stark verdünnt und das sich abscheidende Öl ausgeäthert. Dann wurde die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die vom Äther getrennte alkalische Lösung schied beim Übersättigen mit Schwefelsäure die freie Propyl-isopropyl-essigsäure als Öl ab. Diese wurde ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet, der Äther verdampft und das Öl bei 12 mm Druck destilliert, wobei es gegen 116° (korr.) überging. Aus 60 g Amid, die in Portionen von je 5 g verarbeitet wurden, erhielten wir 36 g Säure oder 60 % der Theorie.

0.1308 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

C₈H₁₆O₂ (144.13). Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. » 66.60, » 11.24.

Die Säure destillierte unter 9 mm Druck bei 112—113° und hatte bei 17° die Dichte 0.9076.

Bei dem Versuch, die racemische Säure in die aktiven Formen zu spalten, haben wir bisher nur mit dem Chinidinsalz einen kleinen Erfolg gehabt bei folgendem Verfahren: 2 g Säure wurden mit 4.5 g

Chinidin in 60 cem Alkohol gelöst und diese Lösung in 125 cem Wasser gegossen. Nach 18-stündigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich einige Male eine Krystallisation von büschelförmig angeordneten Krystallnadeln gebildet. Dagegen ist uns in manchen anderen Fällen dies nicht gelungen. Die Krystalle wurden abgepreßt, mit Wasser gewaschen, durch 2-n.-Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die Ätherlösung mehrmals mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und schließlich getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb die Fettsäure als farbloses Öl, das bei 0.5 mm Druck destilliert wurde. Die Drehung betrug im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 0.25° nach rechts. Daraus berechnet sich mit dem spezifischen Gewicht der Racemssäure ungefähr $[\alpha]_D^{22} = +0.55^\circ$. Als die Säure nochmals in das Chinidinsalz verwandelt und daraus regeneriert war, betrug die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{22} = +0.77^\circ$. Selbstverständlich betrachten wir diese Zahl nicht als Endwert, sondern nur als vorläufiges Anzeichen für die Möglichkeit, auf diesem Wege eine aktive Propylisopropyl-essigsäure zu gewinnen.

31. E. Schulze und G. Trier: Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutaminsaures Ammonium.

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Wie in diesen Berichten¹⁾ früher mitgeteilt worden ist, erhielten E. Schulze und seine Mitarbeiter bei Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens des Glutamins schwankende Resultate; für sechs Präparate verschiedener Herkunft (aus Runkelrüben, Keimpflanzen des Kürbis und des weißen Senfs, sowie aus Adlerfarn) wurde $[\alpha]_D^{18-19}$ in 4-prozentiger wäßriger Lösung $= +5.2^\circ$ bis $+9.5^\circ$ gefunden²⁾. Ganz ähnliche Schwankungen traten bei Fortsetzung der Versuche hervor; unter fast ganz gleichen Bedingungen fanden wir $[\alpha]_D$ für zwei Präparate aus Runkelrüben $= +6.0^\circ$ bis 8.6° , für vier Präparate aus Zuckerrüben³⁾ $= +5.4^\circ$ bis 8.9° , für ein Präparat aus

¹⁾ B. 39, 2933 [1906].

²⁾ Ein noch schwächer drehendes Präparat aus Kürbiskeimpflanzen lassen wir unberücksichtigt, da es sich bei einer später ausgeführten Untersuchung als unrein erwies.

³⁾ Die Zuckerrüben stammten aus verschiedenen Jahren (1907—1910), ebenso auch die Runkelrüben.

Kohlrüben $= + 6.4^{\circ}$. Alle diese Präparate waren durch Fällung mit Mercurinitrat aus den wäßrigen Pflanzenextrakten dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt worden; sie gaben mit Wasser vollkommen farblose Lösungen, in denen durch Phosphorwolframsäure keine Fällung hervorgebracht wurde. Die letztere Tatsache beweist, daß die Präparate frei von den durch Mercurinitrat aus Pflanzenextrakten fällbaren Basen (Arginin, Alloxurbasen usw.) waren. Auch Tyrosin und Ammoniak ließen sich nicht in ihnen nachweisen. Da es trotzdem für möglich erklärt werden mußte, daß sie kleine, durch die Analyse nicht mehr sicher nachweisbare Beimengungen enthielten, so schien es angezeigt, das Glutamin noch durch Überführung in die sehr schwer lösliche krystallinische Kupferverbindung zu reinigen. Die bei Zerlegung dieser Verbindung mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Glutaminlösungen wurden in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet; das Produkt in der Regel noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

Für fünf in dieser Weise gereinigte Präparate aus Runkelrüben erhielten wir bei Untersuchung wäßriger, ca. 4-prozentiger Lösungen im Polarisationsapparat¹⁾ folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = + 6.9^{\circ}$ bei 22° ; 6.6° bei 20° ; 6.8° bei 19° ; 6.4° bei 22° ; 7.0° bei 22° .

Die Differenzen dieser Zahlen sind gering und liegen zweifellos innerhalb der Fehlergrenze, die bei diesen Bestimmungen wegen der niedrigen Konzentration der untersuchten Lösungen sicherlich eine ziemlich weite war. Für ein in der gleichen Weise gereinigtes Glutaminpräparat aus Keimpflanzen des Kürbis wurde unter gleichen Bedingungen:

$$[\alpha]_D = + 6.0^{\circ}$$

gefunden.

Man wird es auf Grund dieser Versuchsergebnisse für sehr wahrscheinlich erklären dürfen, daß für reines Glutamin $[\alpha]_D = + 6^{\circ}$ bis $+ 7^{\circ}$ ist. Innerhalb dieser Grenzen liegt auch nicht nur das von Sellier²⁾ für Glutamin aus Zuckerrüben erhaltene Resultat ($[\alpha]_D^{20} = + 6.15^{\circ}$), sondern auch ein Teil der Zahlen, die wir bei Untersuchung der nicht durch Überführung in die Kupferverbindung gereinigten Glutaminpräparate erhielten: so fanden wir z. B. $[\alpha]_D$ für ein Präparat aus Runkelrüben $= + 6.0^{\circ}$, für zwei Präparate aus Zuckerrüben $= + 6.45^{\circ}$ und $+ 6.6^{\circ}$, für ein Präparat aus Kohlrüben $= + 6.4^{\circ}$. Ehe wir die Frage erörtern, auf welche Ursachen das teils größere, teils geringere Drehungsvermögen der übrigen Präparate zurückzuführen ist,

¹⁾ Die meisten Bestimmungen wurden in einem Landolt-Lippichschen Halbschatten-Apparat, einige in einem Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat ausgeführt.

²⁾ Biochemisches Zentralblatt **3**, 469; Referat nach Bull. de l'association des chim. de sucrerie et de distill. **21**, 754—760.

teilen wir die Zahlen mit, die wir für das Drehungsvermögen der Lösungen des Glutamins in 5-prozentiger Salzsäure unter Verwendung von drei Präparaten erhielten.

Präparat I: $[\alpha]_D^{20} = +31.2^\circ$; Präparat II: $[\alpha]_D^{20} = +32.5^\circ$;

Präparat III: $[\alpha]_D^{18} = +31.8^\circ$.

- Die für diese Versuche verwendeten Lösungen enthielten 7—8% Glutamin.

Das Präparat I hatten wir durch Überführung in die Kupferverbindung, die beiden anderen nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt (die für Präparat I gefundene Zahl darf daher wohl als die zuverlässigste bezeichnet werden). Das Drehungsvermögen der Lösungen war nach Verlauf von ein bis zwei Tagen ein niedrigeres, indem offenbar unter dem Einfluß der Salzsäure die Hydrolyse des Glutamins begonnen hatte.

Was nun die Ursache des teils höheren, teils niedrigeren Drehungsvermögens einiger Glutaminpräparate betrifft, so war die Frage zu stellen, ob diese Präparate etwa ein isomeres oder ein homologes Amid in kleiner Menge einschlossen. Die Versuche, eine solche Beimengung in den Präparaten nachzuweisen, gaben jedoch negative Resultate¹⁾. Sehr wahrscheinlich ist es aber, daß diese Präparate ein wenig Glutaminsäure enthielten. Das Glutamin ist eine leicht hydrolysierbare Verbindung; schon beim Kochen seiner wäßrigen Lösung zersetzt es sich langsam, ohne Zweifel unter Bildung von glutaminsaurem Ammonium. Auch beim Eindunsten der bei Zerlegung der Mercurinitrat-Niederschläge mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösungen tritt diese Veränderung ohne Zweifel in gewissem Grade ein. Bisher glaubte man, daß das dabei entstandene glutaminsaure Ammonium, eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, beim Ausrystallisieren des Glutamins in der Mutterlauge bleibe und mit letzterer entfernt werde (wie oben schon erwähnt ist, waren unsere Glutaminpräparate ganz frei von Ammoniak). Wir fanden aber, daß das glutaminsaure Ammonium beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung rasch Ammoniak verliert und in Glutaminsäure übergeht. Es ist aber sehr fraglich, ob diese in Wasser sehr schwer lösliche Säure beim Ausrystallisieren des Glutamins vollständig in die Mutterlauge übergeht. Demnach darf man es für sehr wahrscheinlich erklären, daß die aus den Mercurinitrat-Niederschlägen gewonnenen Glutaminpräparate auch nach dem Umkrystallisieren etwas Glutaminsäure einschlossen. Dieser Annahme entspricht es, daß bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes solcher Präparate meistens Zahlen erhalten

¹⁾ Die Einzelheiten dieser Versuche werden wir in einer etwas ausführlicheren Publikation in den »Landw. Versuchsstationen« mitteilen.

wurden, die hinter der Theorie ein wenig zurückbleiben¹⁾, und daß sie bei der Zersetzung durch Säuren nicht ganz die berechnete Ammoniakmenge lieferten²⁾. (Andererseits ist aus diesen Bestimmungen zu schließen, daß die bezüglichen Präparate nur eine sehr kleine Glutaminsäure-Menge einschlossen.) Da Glutaminsäure in wäßriger Lösung stärker nach rechts dreht, als Glutamin, so muß das Drehungsvermögen des letzteren durch eine Beimengung von Glutaminsäure erhöht werden; der Fehler kann jedoch, so scheint es, nicht bedeutend sein, falls die dem Glutamin beigemengte Glutaminsäure-Quantität nur gering ist. Doch kommt hier in Betracht, daß das Drehungsvermögen des Glutamins durch Zusatz einer kleinen Menge einer Säure, z. B. Schwefelsäure oder Oxalsäure, erhöht wird; daß auch ein Zusatz von Glutaminsäure die gleiche Wirkung hat, scheint der folgende Versuch zu beweisen. Von einer 3.3-prozentigen Glutaminlösung untersuchten wir die eine Hälfte direkt im Halbschatten-Apparat, die zweite Hälfte erst nach Zusatz einer Glutaminsäuremenge, die nur 5% vom Gewicht des Glutamins betrug. Im ersteren Falle wurde $[\alpha]_D = +5.8^\circ$, im zweiten Falle $= +7.2^\circ$ gefunden. Die Differenz beträgt mehr als das Doppelte der Erhöhung, die durch das Drehungsvermögen der dem Glutamin zugesetzten Glutaminsäure hervorgebracht werden konnte, die letztere hat also, so muß man annehmen, auch durch ihre saure Beschaffenheit gewirkt. Man darf es demnach für sehr wahrscheinlich erklären, daß das zu hohe Drehungsvermögen einiger Glutaminpräparate, wenigstens teilweise³⁾, durch eine Beimengung von Glutaminsäure verursacht wurde. Bei Überführung des Glutamins in die schwer lösliche Kupferverbindung bleibt etwa vor-

¹⁾ So wurden z. B. in drei Präparaten aus Runkelrüben, die durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt worden waren, nach Kjeldahls Verfahren 19.05, 18.97 und 19.02% Stickstoff gefunden, während die Theorie 19.18% verlangt; doch liegt uns von früher her auch eine Bestimmung vor, die nur 18.61% Stickstoff für ein Präparat ergab.

²⁾ Während 100 Tle. Glutamin nach der Theorie 9.58 Tle. Stickstoff in Ammoniakform liefern sollen, erhielten wir beim Kochen mit Salzsäure nur 9.27—9.37% Stickstoff in Form von Ammoniak (J. pr., N. F., 31, 241).

³⁾ Da der Glutaminsäure-Gehalt der Präparate nur gering gewesen sein kann, so muß man wohl annehmen, daß wenigstens bei einigen Präparaten noch andere Umstände, vielleicht ein geringer Gehalt an bis jetzt nicht näher bekannten Beimengungen, von Einfluß gewesen sind. Die gleiche Annahme muß man ja auch in manchen anderen Fällen machen. So sei hier z. B. daran erinnert, daß nach den in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen das aus Pflanzen abgeschiedene Tyrosin in der Regel ein Drehungsvermögen besaß, welches den für reines Tyrosin gefundenen Wert überstieg.

laudene Glutaminsäure ohne Zweifel in Lösung; denn eine verdünnte, in der Wärme mit Kupferhydroxyd gesättigte Glutaminsäure-Lösung scheidet beim Erkalten kein glutaminsaures Kupfer ab. Da nun auch bei der Rückverwandlung der Kupferverbindung in Glutamin die Versuchsbedingungen so gewählt wurden, daß Hydrolyse des Glutamins nicht oder doch nur in sehr geringem Maße stattfinden konnte, so darf man annehmen, daß die auf jenem Wege gereinigten Glutaminpräparate frei von Glutaminsäure waren oder diese Säure doch nur in minimaler Menge enthielten.

Ein zu niedriges Drehungsvermögen eines Glutaminpräparates könnte, wie schon in der oben zitierten Mitteilung erwähnt wurde, auf einen Gehalt dieses Präparates an linksdrehendem oder an racemischem Glutamin zurückgeführt werden¹⁾.

Im Hinblick auf diese Möglichkeit haben wir noch folgenden Versuch gemacht: Ein Gemisch mehrerer Glutaminpräparate wurde durch Erhitzen mit Salzsäure in Glutaminsäure und Ammoniak gespalten. Die beim Eindunsten der Flüssigkeit sich ausscheidende salzsaure Glutaminsäure haben wir, um sie vom Chlorammonium zu befreien, mit konzentrierter Salzsäure übergossen und sodann mit Hilfe einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt. Aus dem bei Untersuchung dieses vom Chlorammonium ganz freien Produktes im Polarisationsapparat erhaltenen Resultat berechnet sich für die darin enthaltene Glutaminsäure $[\alpha]_D^{22} = +29.4^\circ$, während nach den in der Literatur sich findenden Angaben für reine Glutaminsäure unter gleichen oder nahezu gleichen Bedingungen $[\alpha]_D = +30.45^\circ$ bis 30.85° , in einem Falle sogar 31.2° gefunden wurde. Es ist also möglich, daß das in jenem Versuch von uns erhaltene Produkt etwas racemische Glutaminsäure eingeschlossen hat, doch kann ihre Menge nur sehr gering gewesen sein.

Die oben mitgeteilte Wahrnehmung, daß die wäßrige Lösung des glutaminsauren Ammoniums beim Erwärmen Ammoniak verliert, veranlaßte uns, mit diesem Salze noch einige Versuche anzustellen. Wir fanden dabei, daß die Glutaminsäure, entgegen den in der Literatur sich findenden Angaben, schon durch ein Molekül Ammoniak neutralisiert wird. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Glutaminsäure erstarrt im Vakuum über Schwefelsäure, wie Habermann²⁾ fand, zu wawellitartigen Krystallaggregaten; diese Krystalle entsprechen aber

¹⁾ Da Asparagin in wäßriger Lösung linksdrehend ist, so kann auch ein Gehalt der Präparate an diesem, nicht selten neben Glutamin in einer Pflanze auftretenden Amid die gleiche Wirkung haben. Doch läßt sich das bei langsamer Ausscheidung große Krystalle bildende Asparagin leicht erkennen, wenn es in einem Glutaminpräparat als Beimengung sich findet. Auch erhöht eine solche Beimengung selbstverständlich den Stickstoffgehalt der bei 100° getrockneten Präparate.

²⁾ A. 179, 250 [1875].

dem einbasischen Ammoniumsalz. Dieses Salz verliert schon über Schwefelsäure langsam Ammoniak unter Annahme saurer Reaktion. Beim wiederholten Eindunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade geht das Ammoniak vollständig fort. Das einbasische Ammoniumsalz ist linksdrehend; eine etwa 5-prozentige wäßrige Lösung zeigte für $[\alpha]_D$ im Mittel -3.6° .

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

32. E. Wedekind und C. Horst:

Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums¹⁾.

[Aus der Anorgan. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1912.)

Nachdem sich den längst bekannten magnetischen Metallen Eisen, Nickel und Kobalt das Mangan und Chrom in Form von bestimmten magnetisierbaren Verbindungen zugesellt haben, ließ sich an der Hand des periodischen Systems voraussehen, daß das dem Chrom und Mangan nahestehende Vanadium ebenfalls einige magnetische Verbindungen²⁾ bildet.

Das Metall³⁾ selbst ist nach neueren Untersuchungen, von K. Honda⁴⁾ über die Suszeptibilität der Elemente bei 18° schwach paramagnetisch ($\chi = +1.50 \cdot 10^{-6}$), die spezifische Suszeptibilität ist also etwa von derselben Größenordnung wie beim Chrom ($\chi = +3.75 \cdot 10^{-6}$).

Das Vanadium erscheint nun für die gestellte Aufgabe insofern sehr geeignet, als es nicht weniger als vier Wertigkeitsstufen zeigt:

¹⁾ Magnetochemische Untersuchungen, 5. Mitteilung; die früheren Mitteilungen s. B. **40**, 1259 ff. [1907]; **41**, 3769 ff. [1908]; **44**, 2663 ff. [1911] und Ph. Ch. **66**, 614 [1909].

²⁾ Im festen Zustand wurden bisher nur das Pentoxyl und das Ammoniumvanadat untersucht; vgl. St. Meyer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **108**, 867 [1899]. St. Meyer (a. a. O. **109**, 400 [1900]) untersuchte auch eine wäßrige Lösung von Vanadochlorid, VCl_2 ; dieselbe ist aber natürlich ganz undefiniert, da dieses Salz das Wasser zersetzt und unter Wasserstoffentwicklung in Oxychlorid oder Trichlorid übergeht, welches sich an der Luft weiter oxydiert.

³⁾ Über eine neue Darstellungsweise des Metalls, sowie über die magnetischen Eigenschaften des Vanadiums gedenken wir in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen demnächst zu berichten.

⁴⁾ Vergl. A. Phys. [4] **32**, 1044 [1910].

da die Magnetisierbarkeit von Verbindungen in ausgesprochener Weise von der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit auch von der Wertigkeit des zugrunde liegenden paramagnetischen Metalls abhängt, wie aus den bisher veröffentlichten Beobachtungen über das Verhalten von Cupro- und Cupri-Verbindungen¹⁾, von Chromo-²⁾ und Chromi-Salzen usw. hervorgeht, so war der Gang der Untersuchung gegeben: es waren Verbindungen des Vanadiums³⁾ in seinen sämtlichen Wertigkeitsstufen mit demselben Element qualitativ und quantitativ auf ihre Magnetisierbarkeit zu prüfen. Für diesen Zweck kamen zunächst die Sauerstoff-Verbindungen in Betracht.

Es sind im ganzen vier Vanadoxyde bekannt, VO , V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 ; diese sind auch — abgesehen von dem Monoxyd VO — leicht zugänglich.

Das Monoxyd VO ,

welches s. Z. von Berzelius für metallisches Vanadium gehalten wurde, ist bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Da die in der Literatur¹⁾ beschriebenen Methoden durchweg von dem Oxychlorid VOCl_3 ausgehen, so haben wir zunächst versucht, die Dämpfe des Oxychlorids in einer Wasserstoffatmosphäre unter Verwendung einer glühenden Platin- bzw. Nickelspirale zu reduzieren. Die erwartete Reaktion tritt auch ein, aber das gebildete Monoxyd haftet ausschließlich an dem Glühdraht, welchen es fest umhüllt, so daß die Ausbeute sehr zu wünschen übrig läßt. Dazu kommen die Schwierigkeiten, eine Verunreinigung durch die Zersetzungsprodukte des leicht hydrolysierbaren Oxychlorides zu verhindern. Das auf diesem Wege erhaltene grauschwarze Oxyd ist zwar ganz chlorfrei, enthält aber der Analyse zufolge 3 % V weniger als die Theorie für VO verlangt.

Wir fanden dann eine bequeme Darstellungsmethode in der Reduktion des festen Oxychlorids VOCl_3 , welches nach der Vorschrift von O. Ruff und H. Lickfett²⁾ durch Erhitzen des Trichlorids im Kohlensäurestrom jetzt relativ leicht zugänglich ist. Dieses Oxychlorid geht beim Glühen in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom

¹⁾ Vergl. St. Meyer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **108**, 869 [1899].

²⁾ Bisher nur in Lösung untersucht; vergl. Quincke, W. **24**, 347 [1885].

³⁾ Die Vanadinverbindungen eignen sich für eine solche Untersuchung besonders gut, da sie leicht eisenfrei zu erhalten sind.

⁴⁾ Vergl. Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1 [1831] und Roscoe, A. Suppl. **6**, 82 [1867].

⁵⁾ B. **44**, 518 [1911].

allmählich in das Monoxyd über. Der Inhalt der Schiffchen muß rein schwarz aussehen (VOCl ist braun); im übrigen erkennt man das Ende der Reaktion an dem Ausbleiben der Chlorreaktion einer Probe der erkalteten Masse. Die Umsetzung erfordert etwa 12—16 Stunden bei den Temperaturen eines gewöhnlichen Verbrennungsofens.

0.2340 g Sbst.: 34.8 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KMnO}_4$. — 0.1006 g Sbst.: 15.2 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KMnO}_4$.

VO. Ber. V 76.19. Gef. V 76.25, 76.12.

Das Vanadiummonoxyd stellt ein rein schwarzes, amorphes Pulver dar, welches sich in verdünnten Säuren — ohne Gasentwicklung¹⁾ — zu einer rein blauen Lösung auflöst; es ist auffallend beständig. Die Dichte beträgt 5.758 bei 14°. Vanadiummonoxyd ist — namentlich im gepreßten Zustande — ein Leiter der Elektrizität²⁾.

Die übrigen Vanadiumoxyde wurden nach den bekannten bewährten Methoden dargestellt.

Schon ein roher Vergleich der vier Oxyde zeigte, daß die erwarteten Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften tatsächlich vorhanden sind, und zwar nimmt die Suszeptibilität ab mit steigendem Sauerstoffgehalt bzw. mit zunehmender Wertigkeit: das Pentoxyd ist sehr schwach magnetisch, das Monoxyd dagegen relativ stark; die beiden anderen Oxyde liegen dazwischen.

Die magnetischen Messungen wurden mit Hilfe der Pascalschen Wage³⁾ ausgeführt; Pascal benutzte als Normalsubstanz Wasser, wir zogen eine Ferrichloridlösung vom spez. Gew. 1.1439 vor, deren Suszeptibilität durch eine von Hrn. Prof. P. Weiß-Zürich freundlichst zur Verfügung gestellte Manganochloridlösung ($\chi = +46.09 \cdot 10^{-6}$) geeicht war⁴⁾. Die spezifische Suszeptibilität χ wurde berechnet nach der Formel $\chi = \frac{K_0}{d} + \frac{F}{F'} \frac{(\chi' - \chi_0)}{\varrho}$ (hierin bedeuten F bzw. F' den beobachteten Druck bzw. den Druck auf die Normalsubstanz, χ' und χ_0 die Suszeptibilität der Normalsubstanz bzw. der Luft⁵⁾, d und ϱ die wirkliche und die scheinbare Dichte der Substanz).

VO (bei 15°). $d = 5.758$, $\varrho = 0.3457$, F bei 3 Amp. = 0.197 g, F' bei 3 Amp. = 0.018 g.

Danach ist $\chi = +50.06 \cdot 10^{-6}$.

¹⁾ Vergl. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chemie, Bd. III, 3, 704.

²⁾ Eine Pastille von 0.6 cm Länge und 0.4 cm Durchmesser zeigte einen Widerstand von 0.366 Ohm bei Zimmertemperatur; beim Stromdurchgang erwärmt sich die Pastille schnell, wobei der Widerstand abnimmt.

³⁾ C. r. 150, 1054 [1910].

⁴⁾ Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie eine Ableitung der benutzten Formel gedenken wir an anderem Orte zu veröffentlichen.

⁵⁾ χ_0 wurde zu $0.025 \cdot 10^{-6}$ angenommen, χ_1 zu $15.838 \cdot 10^{-6}$.

V_2O_3 (bei 15°). $d = 4.720$, $\varrho = 0.6569$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0450	0.0784	13.82
6	0.0356	0.0600	13.96

Danach ist χ im Mittel $= + 13.88 \cdot 10^{-6}$.

$VO_2^1)$ (bei 13°). $d = 4.399$, $\varrho = 1.1434$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0253	0.0932	3.75
7	0.021	0.0784	3.71

Danach ist χ im Mittel $= + 3.73 \cdot 10^{-6}$.

V_2O_5 (bei 15°). $d = 3.320$, $\varrho = 0.6792$:

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0035	0.0932	0.88
7	0.0028	0.0784	0.83

Danach ist χ im Mittel $= + 0.86 \cdot 10^{-6}$).

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Oxyde des Vanadiums nach zunehmender Suszeptibilität sich folgendermaßen ordnen:



Besonders bemerkenswert ist die relativ große Suszeptibilität des Monoxydes, namentlich im Vergleich zu derjenigen des Metalles; VO ist stärker magnetisch, als Mangandioxyd, Chromioxyd und ca. $\frac{1}{2}$ -mal so stark magnetisch, wie Ferrioxyd. Auch der Unterschied zwischen V_2O_3 und VO_2 ist beträchtlich. Die Suszeptibilität des Pentoxyds ist minimal. Das Monoxyd — in gepreßtem Zustande magnetisiert — zeigt bei der Untersuchung am Magnetometer deutliche Remanenz an.

Nach diesen Ergebnissen lag die Frage nahe, ob sich bei den Sulfiden eine ähnliche Regelmäßigkeit zu erkennen gibt. Sicher bekannt sind bisher folgende Sulfide: VS, V_2S_3 und V_2S_5 . In der Literatur ist auch noch ein Disulfid, VS_2 , beschrieben³⁾, das aber auch als Oxysulfid, VOS, bezeichnet wird. Wir fanden, daß der aus einer sauren VO_2 -Lösung durch Schwefelammonium entstehende braune, schnell schwarz werdende Niederschlag der Hauptsache nach aus Oxy-

¹⁾ Dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Sesquioxyd und Pentoxyd.

²⁾ St. Meyer (a. a. O.) fand für V_2O_5 χ (umgerechnet aus κ) $= 0.48 \cdot 10^{-6}$ bei 20° .

³⁾ Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1 [1831].

sulfid besteht¹⁾, so daß auf eine Untersuchung des Disulfides verzichtet werden mußte.

Das Monosulfid, VS,

soll nach den Angaben in der Literatur²⁾ durch Glühen von V_2S_3 im Wasserstoffstrom entstehen. Wir fanden, daß hierzu relativ hohe Temperaturen (1100—1200°) erforderlich sind, und auch dann dauert der Reduktionsprozeß fast 2 Tage. Ein ganz reines Monosulfid konnten wir trotzdem nicht gewinnen: die Präparate zeigten stets bei der Analyse ein Plus (fast 1 %) an Schwefel an. Der Vanadiumgehalt stimmte etwas besser mit dem berechneten Prozentgehalt überein:

0.2332 g Sbst.: 27.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$.

VS. Ber. V 61.4. Gef. V 60.9.

Später fanden wir einen neuen und bequemeren Weg zur Gewinnung des Monosulfides in der Einwirkung von reinem Schwefelwasserstoffgas auf das jetzt leichter zugängliche Monoxyd (s. o.) nach der Gleichung: $VO + H_2S = VS + H_2O$.

Die Umsetzung erfordert bei Rotglut nur einige Stunden. Indessen gelang es auch nach dieser Methode nicht, ein ganz reines Monosulfid zu gewinnen.

Das Vanadosulfid bildet ein unansehnliches, dunkelbraunes Pulver, welches in Alkalien und in Salzsäure unlöslich ist, dagegen von kalter, konzentrierter, sowie von warmer, verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird; es ist relativ beständig. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Schwefeldioxydentwicklung in Pentoxyd über.

Vanadiumsesquisulfid, V_2S_3 , wurde durch Erhitzen von V_2O_3 im Schwefelwasserstoffstrom dargestellt³⁾; es bildet ein schwarzes, amorphes Pulver.

0.1594 g Sbst.: 0.5756 g $BaSO_4$.

V_2S_3 . Ber. S 49.53. Gef. S 49.58.

Vanadiumpentasulfid, V_2S_5 ⁴⁾, wurde gewonnen durch Erhitzen von V_2S_3 mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefel auf 400° im zugeschmolzenen Rohr; die Einwirkung dauerte 24 Stunden. Der nicht in Reaktion getretene Schwefel wurde mit Schwefel-

¹⁾ Die Analyse ergab 51.03 % V und 31.11 % S, während sich für VOS 51.2 % V bzw. 32.1 % S berechnen.

²⁾ Vergl. Kay, Soc. 37, 728.

³⁾ Vergl. Berzelius, a. a. O. und Safarik, Wien. Akad. Ber. 33, 1, 47, 246.

⁴⁾ Vergl. Kay, Soc. 37, 728.

kohlenstoff entfernt. Das Pentasulfid bildet ein schwarzes Pulver, das in Salpetersäure löslich ist.

0.2561 g Sbst.: 0.9496 g BaSO_4 .

V_2S_5 . Ber. S 60.02. Gef. S 60.91.

Die magnetische Untersuchung der drei Sulfide lieferte folgende Zahlen:

VS (bei 16°). $d = 4.200$, $\varrho = 0.8288$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0292	0.0784	7.11
6	0.0230	0.0600	7.31

Danach ist χ im Mittel = $+7.22 \cdot 10^{-6}$.

V_2S_3 (bei 16°). $d = 4.000$, $\varrho = 0.6659$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0346	0.0932	8.82
7	0.0300	0.0784	9.08

Danach ist χ im Mittel = $+8.95 \cdot 10^{-6}$.

V_2S_5 (bei 15°). $d = 3.000$, $\varrho = 0.6274$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0400	0.0784	12.51
6	0.0344	0.0600	12.61

Danach ist χ im Mittel = $+12.56 \cdot 10^{-6}$.

Das Oxydsulfid, VOS (s. o.), zeigte bei 15° eine mittlere spezifische Suszeptibilität von $3.94 \cdot 10^{-6}$; diese ist von derselben Größenordnung, wie die Suszeptibilität des Dioxydes, VO_2 (s. o.).

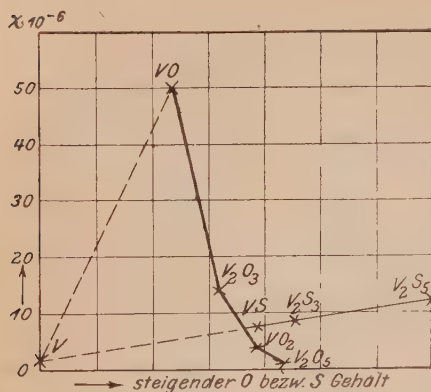
Wie man sieht, haben auch die Sulfide des Vanadiums verschiedene Suszeptibilitäten, indessen sind die Unterschiede bei weitem nicht so groß, wie in der Reihe der Oxyde. Sehr merkwürdig ist auch die Tatsache, daß die Reihenfolge der Sulfide nach ihrer Magnetisierbarkeit gerade derjenigen der Oxyde entgegengesetzt ist; die Vanadiumsulfide ordnen sich nach zunehmender Suszeptibilität folgendermaßen:



Daraus geht hervor, daß die zweite Komponente von bestimmendem Einfluß auf die Suszeptibilität von solchen einfachen Verbindungen der paramagnetischen Metalle sein kann. In diesem Falle ist natürlich zu beachten, daß der Sauerstoff relativ stark paramagnetisch ist, während der Schwefel zu den diamagnetischen Elementen gehört¹⁾.

¹⁾ Irgend eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des Einflusses der Komponenten auf den Zahlenwert der Suszeptibilität von Verbindungen scheint allerdings nicht zu existieren.

Die gefundenen Beziehungen zwischen spezifischer Suszeptibilität und stöchiometrischer Zusammensetzung treten besonders klar in der graphischen Darstellung hervor, wie aus nebenstehendem Diagramm zu ersehen ist, in welchem die Suszeptibilitäten der Oxyde und Sulfide des Vanadiums als Ordinaten, der prozentische Sauerstoff- bzw. Schwefelgehalt als Abszissen auftreten. Besonders bemerkenswert ist, daß die Sulfide unter sich und Vanadium selbst auf einer geraden Linie liegen, während jedem Oxyd ein Knick in der Kurve zukommt.



Endlich haben wir noch zwei andere Verbindungen des Vanadiums untersucht, und zwar solche, in denen das Element zweifellos dreiwertig ist, um zu sehen, ob ihre Suszeptibilitäten ungefähr von der Größenordnung der Magnetisierungszahl des Sesquioxides sind. Es handelte sich um das Nitrid VN und um das Oxychlorid VOCl (siehe oben).

VN (bei 12.5°)¹⁾: 0.2091 g Sbst.: 31.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄.

VN. Ber. V 76.73. Gef. V 76.32.

d = 5.630, ρ = 0.6104.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0145	0.0932	4.03
7	0.0121	0.0784	4.02
6	0.0100	0.0600	4.32

Danach ist χ im Mittel = + **4.13** · 10⁻⁶.

VOCl (bei 16°). d = 2.824, σ = 0.4184.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0664	0.0932	26.93
7	0.0586	0.0784	27.37

Danach ist χ im Mittel = + **27.16** · 10⁻⁶.

Das Vanadiumnitrid ist somit recht schwach magnetisch; der diamagnetische Stickstoff hat offenbar eine ungünstige Wirkung. Die Suszeptibilität des Oxychlorides ist hingegen beinahe doppelt so groß, wie diejenige des Sesquioxides.

¹⁾ Dargestellt durch Erhitzen von Trioxyd im Ammoniakstrom.

Die jüngst von Pierre Weiß aufgestellte Magnetonen-Theorie¹⁾ veranlaßte uns, aus unseren Messungen der Suszeptibilitäten der Oxyde und Sulfide des Vanadiums die Magnetonzahlen dieser Verbindungen zu berechnen²⁾. Die Magnetonzahl ist zwar nur beim absoluten Nullpunkt ein Maß der Magnetisierbarkeit, aber es schien uns doch von großem Interesse zu sein, die Unterschiede festzustellen, die sich bei dieser neuen Konstante³⁾ für die einzelnen Wertigkeitsstufen des Vanadiums ergeben.

Die erhaltenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt (in derselben bedeuten χ die spezifische Suszeptibilität, σ_m die molekulare Sättigung, $n = \frac{\sigma_m}{1123.5}$, n' die abgerundete ganze Magnetonzahl).

	$\chi \cdot 10^6$	σ_m	n	n'
VO	+ 50.06	15 574	13.90	14
V ₂ O ₃	+ 13.88	12 269	10.92	11
VO ₂	+ 3.73	4 708	4.19	4
V ₂ O ₅	+ 0.86	3 442	2.99	3
VS	+ 7.22	6 583	5.86	6
V ₂ S ₃	+ 8.95	11 239	10.00	10
V ₂ S ₅	+ 12.55	13 699	11.90	12
VOCl	+ 27.16	14 813	13.18	13
VN	+ 4.13	4 379	3.92	4

Die Tabelle zeigt, daß die Unterschiede⁴⁾ zwischen den aus den Suszeptibilitäten berechneten Magnetonzahlen (n) und den ganzen Zahlen (n') — abgesehen von dem Wert für VS — nur gering sind; für V₂S₃ wurde überhaupt keine Abweichung gefunden. Die nicht ganz befriedigende Zahl für VS ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß das Monosulfid, wie oben erwähnt, nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte.

Im übrigen sieht man, daß die Magnetonzahl mit der Suszeptibilität zu- bzw. abnimmt, ohne daß Proportionalität bestände; das

1) C. r. **152**, 79, 187, 367, 688 [1911]; Arch. sc. phys. et nat. Gen. [4] **31**, 5 [1911]; vergl. auch E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 105 ff.

2) Hierauf soll in einer Veröffentlichung an anderem Orte näher eingegangen werden.

3) Die Magnetonzahl scheint gerade für Verbindungen sehr charakteristisch zu sein, da hier nicht, wie bei den ferromagnetischen Metallen, verschiedene Zahlen — je nach den äußeren Bedingungen — vorkommen.

4) Die prozentische Abweichung $100 \frac{n' - n}{n}$ ist bei Substanzen mit kleiner Magnetonzahl natürlich augenfälliger.

Monoxyd, welches unter den bisher untersuchten Vanadinverbindungen die größte Suszeptibilität besitzt, hat auch die höchste Magnetonzahl (14). Die Magnetonzahl des Pentoxydes (3) ist die kleinste, welche bisher an festen paramagnetischen Verbindungen gefunden wurde. Die Magnetonzahlen der Vanadinverbindungen sind überhaupt kleiner als diejenigen der bisher untersuchten Chrom- und Manganverbindungen¹⁾ und besonders der Eisensalze, und es ist daher wahrscheinlich, daß die Magnetonzahlen von Verbindungen der hier in Betracht kommenden Metalle der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems (vom Atomgewicht 56 bis zum Atomgewicht 48.1) mit sinkendem Atomgewicht immer kleiner werden. Mit dem links vom Vanadium stehenden Titan bzw. dessen Verbindungen, deren magnetochemische Untersuchung wir jetzt in Angriff genommen haben, wird wohl das Minimum erreicht sein, da das darauf folgende Scandium — wenigstens als Oxyd — diamagnetisch ist.

Straßburg, im Januar 1912.

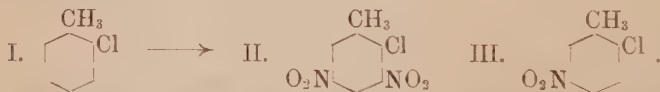
33. W. Borsche und A. Fiedler:

Über 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

Nach Nietzki und Rehe²⁾ soll *o*-Chlor-toluol (I) bei energischem Nitrieren im wesentlichen 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol (II) vom Schmp. 45° liefern:



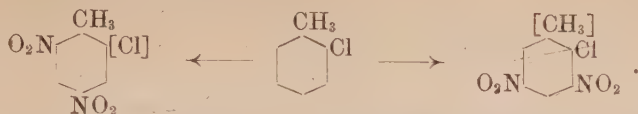
Diese Angabe schien uns in zweifacher Beziehung auffallend — einmal, weil danach 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol bei fast derselben Temperatur schmelzen würde wie die 5-Mononitroverbindung (III), die sich bei 44° verflüssigt³⁾, und zweitens, weil beim Nitrieren von *o*-Chlortoluol nach sonstigen Erfahrungen kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch verschiedener Isomerer zu erwarten ist; denn sowohl .CH₃ wie .Cl dirigieren Nitrogruppen, die nach ihnen

¹⁾ Die bisher im festen Zustande untersuchten Chromverbindungen enthalten 20 Magnetonen, die Manganoxyde 15—29 Magnetonen.

²⁾ B. **25**, 3005 [1892].

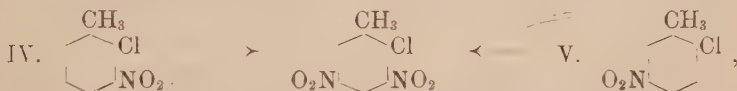
³⁾ Goldschmidt und Hönig, B. **20**, 200 [1887].

an den Benzolkern treten, in *ortho*- oder *para*-Stellung, wirken also im vorliegenden Fall einander entgegen:



Wir haben deshalb, mit der Weiterführung früherer Untersuchungen über die aromatischen Polynitro-halogen-verbindungen¹⁾ beschäftigt, bereits vor Jahresfrist die Angaben von Nietzki und Rehe nachgeprüft und sind dabei zu demselben Ergebnis gekommen wie kürzlich F. Ullmann und Shrirang M. Sané²⁾. Wir fanden, daß *o*-Chlortoluol, genau nach Nietzkis und Rehes Vorschrift nitriert, nur wenig 3.5-Dinitroverbindung ergibt — deren Isolierung zudem durch die übrigen Produkte der Reaktion sehr erschwert wird, — und daß diese in reinem Zustande nicht bei 45°, sondern bei 63—64° schmilzt.

Viel glatter als aus *o*-Chlortoluol direkt gewinnt man 2-Chlor-3.5-dinitrotoluol durch nochmaliges Nitrieren von 3- oder 5-Mononitro-2-chlortoluol (IV bzw. V):



da in diesem Fall der dirigierende Einfluß des Cl durch die bereits vorhandene, im gleichen Sinne wirksame Nitrogruppe verstärkt wird. Wir haben uns so reines 2-Chlor-3.5-dinitrotoluol ziemlich leicht in größerer Menge verschaffen können. Über seine Umsetzung mit Na-Malonester und Na-Acetessigester möchten wir aber erst nach Abschluß unserer Versuche, die sich auch auf 2.4-Dinitro-5-chlortoluol und 3.5-Dinitro-4-chlortoluol³⁾ erstrecken, berichten.

Experimentelles.

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus *o*-Chlor-toluol⁴⁾.

20 g reines *o*-Chlortoluol wurden in einer Mischung von 60 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) und 180 g Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und in Eiswasser eingetragen. Dabei fiel ein schweres, gelbliches Öl aus, das

¹⁾ s. B. 42, 601, 1309 [1909]; A. 379, 152 [1910].

²⁾ B. 44, 3730 [1911].

³⁾ Reines 3.5-Dinitro-4-chlortoluol schmilzt bei 116—117° und nicht, wie Hönig (B. 20, 2490 [1887]) ergibt, bei 48°.

⁴⁾ cf. Nietzki und Rehe, l. c.

am nächsten Tage noch vollkommen flüssig, nach dreitägigem Stehen aber zum Teil erstarrt war. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch scharfes Absaugen und Abpressen auf Ton möglichst vom Öl befreit; Ausbeute 6—7 g. Eine Probe davon lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol neben anderen Substanzen derbe, gelbliche Täfelchen von rhombischem Umriß (Schmp. 55—60°, noch nicht ganz reines 3,5-Dinitro-2-chlortoluol) und lange, bei 103° schmelzende Nadeln. Der Rest (4 g) wurde in alkoholischer Lösung mit Anilin und Natriumacetat erhitzt; er ergab nur etwa 2 g = 40% der Theorie an dem bereits von Nietzki und Rehe dargestellten 2-Methyl-4,6-dinitro-diphenylamin.

3-Nitro-2-chlor-toluol und 5-Nitro-2-chlor-toluol
aus Acet-*o*-toluidid.

20 g Acet-*o*-toluidid wurden in kleinen Portionen in 85 ccm eisgekühlte Salpetersäure (spez. Gew. 1.52), die mit 25 ccm Eisessig verdünnt waren, eingetragen, 1 Stunde sich selbst überlassen und dann durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt. Der Niederschlag wurde ohne weitere Reinigung nach Reverdin und Crépieux durch Kochen mit Salzsäure verseift und das entstandene Gemisch von 3- und 5-Nitro-*o*-toluidin durch Destillation mit Wasserdampf zerlegt¹⁾. Beide Isomere lassen sich nach der Ullmannschen Vorschrift für die Darstellung von *o*-Chlornitrobenzol aus *o*-Nitroanilin²⁾ unschwer in die zugehörigen Nitro-*o*-chlortoluole verwandeln³⁾.

3,5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3-Nitro-2-chlor-toluol.

5 g 3-Nitro-2-chlortoluol wurden unter Kühlung in 7.5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) + 7.5 ccm Schwefelsäure getropft und 2 Stunden damit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Aufgießen auf Eis schied sich das Reaktionsprodukt als schweres Öl ab, es war aber nach einigen Stunden fast vollkommen fest geworden. Es wurde scharf abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. So resultierten derbe, gelbliche Rhomben, die bei 63—64° schmolzen und sich bei der Analyse als reines Dinitrochlortoluol erwiesen.

0.2022 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₇H₅O₄N₂Cl. Ber. C 38.79, H 2.33.

Gef. » 38.87, » 2.70.

¹⁾ B. **33**, 2498 [1899].

²⁾ B. **29**, 1878 [1895].

³⁾ Über 3-Nitro-2-chlortoluol s. Holleman, C. **1909**, I, 354; über 5-Nitro-2-chlortoluol: Goldschmidt und Hönig, loc. cit.

Bei der Umsetzung mit Anilin ergaben 2 g davon ca. 2.4 g Diphenylaminderivat = 95% der theoretischen Ausbeute.

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 5-Nitro-2-chlor-toluol.

3 g reines 5-Nitro-2-chlortoluol vom Schmp. 44° wurden unter den gleichen Bedingungen wie die 3-Nitroverbindung nitriert. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Ausfällen durch Eiswasser fast sofort und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 63—64° des reinen 3.5-Dinitro-2-chlortoluols.

Für die präparative Beschaffung größerer Mengen von 3.5-Dinitro-2-chlortoluol ist es natürlich nicht nötig, die beiden Nitro-*o*-chlortoluole bzw. Nitro-*o*-toluidine zu trennen. Wir verfahren nach Abschluß der eben beschriebenen Vorversuche vielmehr so, daß wir das rohe Acetyl-nitro-*o*-toluidin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 3 Vol. Wasser) kochten, bis es sich vollkommen gelöst hatte¹⁾, filtrierten und nach dem Erkalten das Gemisch der beiden Nitro-*o*-toluidine durch Ammoniak ausfällten. Es lieferte etwa 70% der Theorie an Nitro-*o*-chlortoluol, das in derselben Weise wie die reinen Verbindungen auf das Dinitroprodukt weiter verarbeitet wurde.

34. R. Stollé: Über die Darstellung und Reaktionen von Azo-acyl-Verbindungen.

(Nach Versuchen von J. Mampel²⁾, J. Holzapfel³⁾ und K. C. Leverkus⁴⁾).

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Während J. Thiele⁵⁾ Hydrazo-dicarbonamid mittels einer schwefelsauren Lösung von Kalium-pyrochromat zu Azo-dicarbonamid oxydierte, Curtius und Heidenreich⁶⁾ Hydrazid-carbonester durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in Azo-

¹⁾ Bei einigen Ansätzen blieb dabei ein nicht sehr beträchtlicher, unlöslicher Rückstand, der aus Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmp. 212° krystallisierte und sich als das bereits bekannte 2-Amido-3.5-dinitro-toluol erwies.

²⁾ »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1907.

³⁾ »Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacylverbindungen.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

⁴⁾ »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

⁵⁾ A. **271**, 129 [1892]. ⁶⁾ B. **27**, 773 [1894]; J. pr. [2] **52**, 478 [1895].

dicarbonester überführten, liefern sekundäre symmetrische Säurehydrazide, wie Dibenzhydrazid, Diacethydrazid usw. mit diesen und den gewöhnlichen Oxydationsmitteln keine Azo-Verbindungen.

Stollé und Benrath¹⁾ erhielten zuerst Azo-dibenzoyl durch Einwirkung von Jod auf Dibenzhydrazid-silber.

E. Mohr²⁾ hat dann später gezeigt, daß Dibenzhydrazid auch durch Hypobromit, Jod-Jodkalium und angesäuerte Chlorkalklösung in möglichst alkaliarmer Lösung, auch durch Ferricyankalium unter geeigneten Bedingungen in Azodibenzoyl übergeführt werden kann.

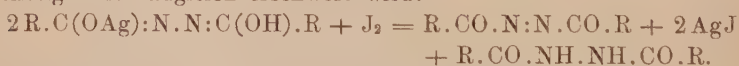
Die Überführbarkeit eines sekundären Säurehydrazids in die entsprechende Azoverbindung läßt sich unter Umständen durch die, wenn auch vorübergehend auftretende Färbung feststellen, wenn man zu der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des sekundären Säurehydrazids, falls dieses schwer löslich, besser der Natriumverbindung, einige Tropfen einer verdünnten Chlorkalklösung setzt. So zeigen Diacet-hydrazid und Dibutyryl-hydrazid Gelbrotfärbung, während Diform-hydrazid nur Gasentwicklung erkennen läßt, da die Azoverbindung gegen Wasser äußerst empfindlich ist.

Es gelang aber, nach dem von Stollé und Benrath eingeschlagenen Verfahren, da Wasser ausgeschlossen werden kann, Azodiformyl, CHO.N:N.CHO , wenn auch nur in ätherischer Lösung, darzustellen.

Die Einwirkung von Jod oder Brom auf die Säurehydrazid-Metallverbindungen vollzieht sich, wenn man diese als ()-Verbindungen auffaßt, wohl im Sinne des Schemas:



Am besten eignen sich die Di-silber-Salze, die jedoch oft nicht herzustellen und im allgemeinen auch wenig haltbar sind. Geht man von der Monosilberverbindung aus, so wird nur die Hälfte der Hydrazoverbindung in den Azokörper übergeführt, dessen Reindarstellung damit zugleich erschwert wird:



Bei Verwendung der Quecksilberverbindungen wird das in Äther gelöste Quecksilberjodid durch Schütteln mit Jodkaliumlösung, oder wenn der Azokörper wasserempfindlich ist, mit metallischem Quecksilber zur Überführung in ätherunlösliche Oxydulverbindung entfernt.

Während die aus den sekundären symmetrischen Hydraziden der aromatischen Säuren gewonnenen Azoverbindungen verhältnismäßig

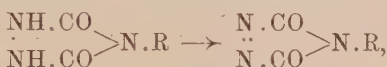
¹⁾ B. **33**, 1769 [1900]; J. pr. [2] **70**, 263 [1904].

²⁾ J. pr. [2] **70**, 281 [1904].

beständig sind, wurden Azo-diacetyl und Azo-bis-diäthylacetyl,

$\text{CH}_3\text{CO.N:N.CO.CH}_3$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.CO.N:N.CO.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nur als Rohprodukt in Form eines rot gefärbten Öls und Azo-di-formyl, wie erwähnt, nur in ätherischer Lösung gewonnen. Diese zersetzt sich auf Zusatz von Wasser augenblicklich unter Gasentwicklung, und Azodiacetyl ist kaum weniger empfindlich.

Hydrazi-dicarbon-imid, Hydrazi-dicarbon-phenylimid, Amido-urazol, Benzal-amido-urazol lassen sich ebenso in die entsprechenden Azokörper überführen:

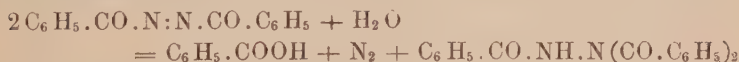


Azodicarbonimid und der entsprechende Amidoabkömmling sind so empfindlich gegen Wasser, daß sie auch nur unter völligem Ausschluß desselben gewonnen werden können.

Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phenylhydrazin verwandeln die Azodiacidyl-Verbindungen in die sekundären Hydrazide zurück, die sich aus der ätherischen Lösung der ersteren dann gewöhnlich sofort ausscheiden.

Durch Titration des aus einer angesäuerten Jodkalium-Lösung in Freiheit gesetzten Jods läßt sich der Gehalt einer Lösung an Azo-verbindung feststellen.

Stollé und Benrath¹⁾ haben bei Einwirkung von Wasser auf Azodibenzoyl die Bildung von Tribenzoyl-hydrazin und Benzoesäure neben wenig Dibenzhydrazid unter Entwicklung der Hälfte des Gesamtstickstoffs festgestellt und die Gleichung:



für den Verlauf der Reaktion gegeben.

Azodinaphthoyl liefert Trinaphthoyl-hydrazin und Azo-bisdiäthylacetyl das entsprechende Triacidylhydrazin.

Die Annahme, daß in diesen Fällen die hydrolytische Spaltung nur einseitig statthat:



daß der entstehende Diimidabkömmling sofort unter Entwicklung von Stickstoff zerfällt:



¹⁾ J. pr. [2] 70, 266 [1904].

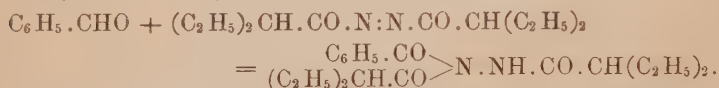
und sich die beiden Reste H und RCO unmittelbar an das zweite Molekül Azodiacidyl anlagern:



findet eine Stütze darin, daß sich Benzaldehyd an Azo-dibenzoyl beim Erhitzen auf 130° unter Bildung von Tribenzoyl-hydrazin,



an Azo-[bisdiäthyl-acetyl] beim Erwärmen unter Bildung von Benzoyl-[bisdiäthyl-acetyl]-hydrazin anlagert,



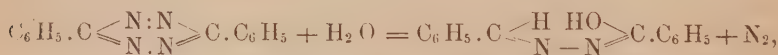
Es konnte dann gezeigt werden, daß Benzaldehyd¹⁾ sich auch an Azobenzol unter Bildung von Benzoyl-hydrazobenzol anlagert,



wobei die Ausbeute an Benzoylhydrazobenzol unter den gewählten Versuchsbedingungen (120° und kein Sonnenlicht) allerdings sehr gering war.

Tafel²⁾, sowie Gattermann, Johnson und Hölzle³⁾ haben bei der Oxydation von Acyl-phenylhydrazinen die Bildung von Acyl-diphenylhydrazinen beobachtet; nimmt man die entsprechende Azoverbindung als Zwischenprodukt an, so könnte der Reaktionsverlauf ganz der Bildung von Tribenzoylhydrazin aus Azodibenzoyl entsprechen.

Einseitige hydrolytische Spaltung einer Azoverbindung hat Pinner⁴⁾ beim Kochen des Diphenyltetrazins mit alkoholischer Kalilauge festgestellt:



wobei unter Entwicklung von Stickstoff Benzalbenzhydrazid entsteht⁵⁾.

Da die Bildung von Dibenzhydrazid neben Tribenzoylhydrazin bei der Zersetzung des Azodibenzoyls nachgewiesen worden ist, so hat zum geringen Teil wohl auch doppelseitige hydrolytische Spaltung

¹⁾ Hantzsch und Glogauer, B. **30**, 2555 [1897], haben gezeigt, daß sich Benzolsulfinsäure an Azobenzol unter Bildung von Phenylsulfonylhydrazobenzol, $C_6H_5.NH.N(C_6H_5).SO_2.C_6H_5$, anlagert.

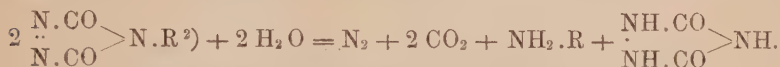
Über die Anlagerung von Aldehyden vergl. auch Klinger, A. **249**, 137 [1888]; B. **31**, 1214 [1898]; Benrath, J. pr. [2] **73**, 384 [1906].

²⁾ B. **25**, 413 [1892]. ³⁾ B. **25**, 1078 [1892]. ⁴⁾ A. **297**, 265 [1897].

⁵⁾ Vergl. auch Th. Curtius, Z. Ang. **1911**, I, 8 u. B. **40**, 1176 [1907].

stattgefunden, wie Thiele¹⁾ eine solche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Azodicarbonamid und Wasser, Säuren und Alkalien auf azodicarbonsaure Salze annimmt.

Die bislang untersuchten ringförmigen Abkömmlinge der Azodicarbonsäure werden durch Wasser entsprechend unter doppelseitiger hydrolytischer Spaltung zersetzt:



Das Verhalten der Azodiadyl-Verbindungen bei höherer Temperatur muß noch eingehender untersucht werden. Azo-dibenzoyl liefert beim Eintragen in einen auf 200–300° erhitzten Kolben Benzil, wenn auch in geringer Ausbeute:



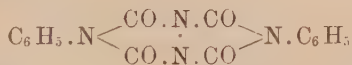
Azo-dinaphthoyl zersetzt sich beim Erhitzen anscheinend nicht glatt. Zum Teil zwar scheint unter Abspaltung von Stickstoff Dinaphthoyl entstanden zu sein. Vielleicht ist auch mit einer Anlagerung der Säurereste an unveränderte Azoverbindung unter Bildung von Tetra-acidylhydrazin zu rechnen:



und mit einem weiteren Zerfall dieses in Furodiazol und Säureanhydrid:



Wenn Azodicarbonanil, $\begin{array}{c} \text{N—CO} \\ \text{N—CO} \end{array} > \text{N.C}_6\text{H}_5$, für sich erhitzt wird, so tritt Abspaltung von Kohlenoxyd und Stickstoff ein, zugleich entstehen geringe Mengen von Phenylisocyanat und ein Körper, dem wohl die Konstitution



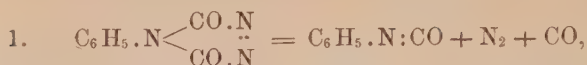
zukommt. Die daneben beobachtete Bildung geringer Mengen von Hydrazidicarbonanil ist wohl auf das Vorhandensein von etwas Wasser zurückzuführen.

Es scheint also ein Teil der Azoverbindung Zerfall in Stickstoff und den unbeständigen Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ zu erleiden. Dieser Rest spaltet zum Teil Kohlenoxyd ab unter Bildung von Carbanil, lagert sich andererseits an unveränderte Azoverbindung zum Bis-phenylimid der

¹⁾ A. 270, 9 [1892].

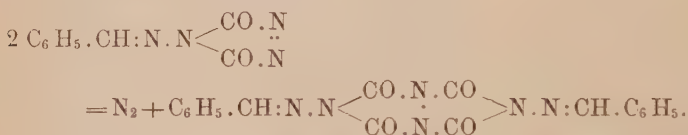
²⁾ R = H, NH₂, N:CH.C₆H₅ oder C₆H₅.

Hydrazin-tetracarbonsäure an. Dieser Zerfall würde dann im Sinne der beiden Gleichungen:



erfolgt sein. Daneben muß die Zersetzung aber wohl noch in anderem Sinne verlaufen sein, denn die Menge des abgespaltenen Stickstoffs erwies sich geringer, als selbst bei vollständigem Zerfall im Sinne der zweiten Gleichung zu erwarten wäre.

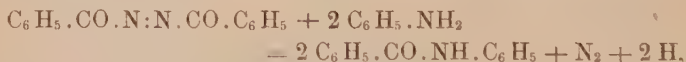
Ebenso dürfte der beim Erhitzen der aus dem [Benzyliden-amido]-urazol gewonnenen Azoverbindung entstehende, schwer lösliche Körper einen Doppelring¹⁾ darstellen:



Auch hier wurde ungefähr ein Viertel des Gesamtstickstoffs in Gasform abgespalten.

Diels und Fritzsche²⁾ haben in neuester Zeit Additionsprodukte des Azodicarbonsäure-diäthylesters mit Anilin und Dimethylanilin erhalten.

Ich habe bei einigen daraufhin angestellten Versuchen mit mir noch zur Verfügung stehendem Azodibenzoyl feststellen können, daß dieses sich im wesentlichen bei der Einwirkung von Anilin im Sinne der Gleichungen:



unter Entwicklung annähernd der Hälfte des Azostickstoffs und Bildung von Benzanilid und Dibenzhydrazid zersetzt. Dimethyl-anilin reduziert Azodibenzoyl fast quantitativ zu Dibenzhydrazid, wird dabei selbst in noch näher zu untersuchende Oxydationsprodukte, darunter Tetramethyl-diphenylmethan, übergeführt.

¹⁾ Pellizzaro und Roncagliolo, G. **31**, I, 477 [1901], haben ähnliche Verbindungen aus Guanazol-chlorhydrat und Dicyandiamid und aus Guanazol und Biuret erhalten.

²⁾ B. **44**, 3018 [1911].

Praktischer Teil.

Dibenzhydrazid-Quecksilber, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{O}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die warme, alkoholische Lösung von Dibenzhydrazid (1 Mol.) und Natriumäthylat (2 Mol.) wurde mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (1 Mol.) versetzt. Weißer, schwerer Niederschlag.

0.3836 g Subst.: 21.7 ccm N (18°, 744 mm). — 0.6254 g Subst.: 0.3254 g HgS.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. N 6.39, Hg 45.6.

Gef. » 6.31, » 44.7.

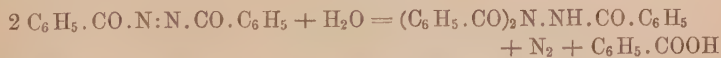
Azo-dibenzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus Dibenzhydrazid-quecksilber (1 Mol.) und Brom ($\frac{2}{3}$ der für 1 Mol. berechneten Menge) in ätherischer Lösung. Das Filtrat wurde durch Schütteln mit Quecksilber von Quecksilberbromid befreit und im Vakuum eingedunstet. Ausbeute etwa 90 % (auf das angewandte Brom berechnet).

Quecksilberoxyd und Jod sind ohne Einwirkung auf Dibenzhydrazid in Äther; Quecksilberoxyd und Brom liefern Azodibenzoyl, wenn auch in schlechter Ausbeute an reinem Produkt.

1 g Azodibenzoyl wurde in kleinen Mengen in einem auf 270° erhitzten Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure eingetragen, wobei jeweils leichte Verpuffung eintrat. Die alkoholische Lösung des Zersetzungsproduktes wurde durch Fällen mit alkoholischer Silbernitratlösung von 0.17 g Diphenyl-furodiazol befreit. Durch das alkoholische Filtrat wurde Wasserdampf geleitet und dem Destillat die geringe Menge des übergetriebenen Benzils mit Äther entzogen, dieses nach Eindunsten durch Mischschmelzpunkt und Farbreaktion mit Kali identifiziert.

Anlagerung von Benzaldehyd an Azo-dibenzoyl. Azo-dibenzoyl wurde $5\frac{1}{2}$ Stunden mit der doppelten Gewichtsmenge Benzaldehyd auf 110° erhitzt, wobei, auf 1 g Azodibenzoyl berechnet, unter Entwicklung von 0.025 g Stickstoff 0.83 g Tribenzoyl-hydrazin und 0.13 g Diphenylfurodiazol (entspricht 0.2 g Tribenzoylhydrazin und ist wohl aus diesem entstanden) erhalten wurden.

Rührt die Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs von der Zersetzung von Azodibenzoyl durch (ja nur schwer vollständig auszuschließendes) Wasser her, so haben sich im Sinne der Gleichung:



0.3 g Tribenzoylhydrazin aus 0.42 g Azodibenzoyl gebildet. 1.03 g — 0.3 g = 0.73 g Tribenzoylhydrazin müssen also aus 1 g — 0.42 g — 0.58 g Azodibenzoyl durch Anlagerung von Benzaldehyd entstanden sein.

Di-*p*-chlorbenzoyl-hydrazin-Natrium, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{ONa})\text{:N.NH.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung von Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin¹⁾ (1 Mol) nach Zusatz von Natronlauge (1 Mol.) beim Erkalten in matt glänzenden, schwach gelben Blättchen aus.

0.1879 g Sbst.: 0.0395 g Na_2SO_4 . — 0.2395 g Sbst.: 0.2071 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Na}$. Ber. Na 6.96, Cl 21.42.

Gef. » 6.74, » 21.35.

Di-*p*-chlorbenzoyl-hydrazin-Silber aus dem Natriumsalz (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit wäßriger Silbernitratlösung (1 Mol.). Gelblich-weißes, sich erst nach längerer Zeit schwach grau färbendes Pulver.

0.1026 g Sbst.: 0.0345 g AgCl. — 0.1513 g Sbst.: 9.05 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 25.83, N 6.71.

Gef. » 25.32, » 6.81.

Azo-di-*p*-chlorbenzoyl, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO.N:N.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, aus Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin-Silber und Jod in ätherischer Lösung. Gelbe Nadeln, die bei 147° unter Dunkelrotfärbung und starker Gasentwicklung schmelzen.

0.1796 g Sbst.: 0.3607 g CO_2 , 0.0433 g H_2O . — 0.0812 g Sbst.: 6.53 ccm N (15°, 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 54.73, H 2.63, N 9.13.

Gef. » 54.75, » 2.70, » 9.35.

Leicht in Äther, Alkohol und besonders Benzol, nicht in Wasser löslich. Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium entfärben die gelbrot gefärbte ätherische Lösung sofort unter Abscheidung von Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin (Schmp. 289°).

Di- α -naphthoyl-hydrazin-Silber, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{OAg})\text{:N.NH.CO.C}_{10}\text{H}_7$, aus Di- α -naphthoylhydrazin²⁾ (1 Mol.) und Natronlauge (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat (1 Mol.). Schwach gelb gefärbtes Pulver.

0.1225 g Sbst.: 0.03 g Ag.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 24.14. Gef. Ag 24.50.

Azo-dinaphthoyl, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO.N:N.CO.C}_{10}\text{H}_7$, aus Di- α -naphthoylhydrazin-Silber und ätherischer Jodlösung. Schöne, orangerote Nadeln vom Schmp. 148°.

0.1692 g Sbst.: 0.4833 g CO_2 , 0.067 g H_2O . — 0.1119 g Sbst.: 8.41 ccm N (16°, 742 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 78.07, H 4.19, N 8.26.

Gef. » 77.9, » 4.39, » 8.56.

¹⁾ Aus *p*-Chlorbenzoylchlorid (2 Mol.), Hydrazinsulfat (1 Mol.) und Natronlauge. Aus heißem Alkohol verfilzte Nadelchen vom Schmp. 289°.

²⁾ Aus α -Naphthoylchlorid, Hydrazinsulfat und Natronlauge, Schmp. 260°.

Schwer in kaltem, leichter in heißem Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol, nicht in Wasser löslich.

Reduktionsmittel wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Hydrosulfit, Hydrazinhydrat, Jodwasserstoff führen Azodinaphthoyl in Dinaphthoylhydrazin vom Schmp. 260° über. Azodinaphthoyl spaltet bei vorsichtigem Erhitzen auf 140—150° Stickstoff ab und liefert, wenn auch in schlechter Ausbeute, einen gelben, in Äther und Alkohol schwer, in Benzol leicht löslichen Körper vom Schmp. 187°, der wohl Dinaphthoyl, $C_{10}H_7.CO.CO.C_{10}H_7$, ist.

0.1199 g Sbst.: 0.3732 g CO_2 , 0.052 g H_2O .

$C_{22}H_{14}O_2$. Ber. C 85.1, H 4.6.

Gef. » 84.9, » 4.85.

Wasser wirkt auf Azodinaphthoyl nach und nach, schneller bei schwachem Erwärmen, unter Bildung von Trinaphthoyl-hydrazin (Schmp. 188°), Naphthoesäure und etwas Dinaphthoyl-hydrazin ein, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht.

Trinaphthoyl-hydrazin wurde andererseits durch Einwirkung von Naphthoylchlorid auf Dinaphthoyl-hydrazin-Silber erhalten. Weiße Krystalle vom Schmp. 188°.

0.179 g Sbst.: 0.5276 g CO_2 , 0.071 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 6.05 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{33}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 80.13, H 4.5, N 5.63.

Gef. » 80.38, » 4.44, » 5.66.

Leicht in heißem Alkohol, kaum in Äther, nicht in Wasser löslich. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien leicht einen Naphthoylrest unter Bildung von Dinaphthoylhydrazin ab.

Acetyl-benzoyl-hydrazin-Natrium aus Acetyl-benzoyl-hydrazin¹⁾ und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Weißer Niederschlag, in Wasser und heißem verdünntem, nicht inabsolutem Alkohol löslich.

0.3304 g Sbst.: 39.2 ccm N (13.5°, 764 mm). — 0.473 g Sbst.: 0.1634 g Na_2SO_4 .

$C_9H_9O_2N_2Na$. Ber. N 14.00, Na 11.5.

Gef. » 14.07, » 11.2.

Acetyl-benzoyl-hydrazin-Quecksilber aus Acetyl-benzoyl-hydrazin-Natrium (1 Mol.), Natriumäthylat (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung als weißer Niederschlag.

0.3378 g Sbst.: 21.4 ccm N (14°, 762 mm).

$C_9H_8O_2N_2Hg$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.48.

Acetyl-azo-benzoyl, $CH_3.CO.N:N.CO.C_6H_5$, aus Acetyl-benzoyl-hydrazin-Quecksilber mit ätherischer Jodlösung als rotgefärbtes Öl.

¹⁾ J. pr. [2] 50, 298 [1894].

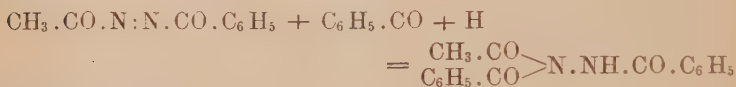
0.2622 g Sbst.: 0.5918 g CO₂, 0.113 g H₂O. — 0.2096 g Sbst.: 28.6 ccm N (15°, 753 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 61.3, H 4.54, N 15.91.

Gef. » 61.5, » 4.82, » 15.93.

Die Titration des aus angesäuerter Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods ergab einen Gehalt des Öls von etwa 80% der Azoverbindung. Die Verbrennungen lassen eine Verunreinigung durch Acetyl-benzoyl-hydrazin, C₉H₁₀O₂N₂, nur durch zu hohen Wasserstoffwert erkennen.

Wasser wirkt unter Stickstoffentwicklung ein; das aus dem Reaktionsprodukt neben Dibenzhydrazid und Benzoesäure herausgearbeitete Acetyl-dibenzoyl-hydrazin (Schmp. 171°) zeigt, daß zum Teil jedenfalls Reaktion im Sinne der Gleichungen:



stattgefunden hat.



wurde dargestellt, da bei der Zersetzung von Acetylazobenzoyl mit seiner Bildung zu rechnen war. 5 g Acetyl-benzoyl-hydrazin wurden mit 10 g Phosphoroxychlorid 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von Äther vorsichtig mit Eis zersetzt, der nach Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende Tafeln vom Schmp. 67°.

0.2034 g Sbst.: 30.8 ccm N (22.5°, 752 mm).

C₉H₈ON₂. Ber. N 17.55. Gef. N 16.95.

Leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, wenig in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung eine aus heißem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisierende Doppelverbindung vom Schmp. 185°. Die ätherische Lösung von Methyl phenyl-furodiazol gibt mit ätherischer Quecksilberchloridlösung eine weiße, in viel Äther lösliche Doppelverbindung.



wurde sowohl durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibenzhydrazid-Quecksilber, wie von Benzoylchlorid auf Diacethydrazid-Quecksilber erhalten. Aus Äther Blättchen vom Schmp. 109°.

0.2144 g Sbst.: 0.5184 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.3978 g Sbst.: 30.6 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 66.63, H 4.96, N 8.66.

Gef. » 65.95, » 4.94, » 8.72.

Leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich; löst sich, wenn fein verteilt, in Natronlauge, was die leichte Abspaltbarkeit mindestens einer Acetylgruppe beweist.

Diform-hydrazid-Silber, $HC(O Ag):N:N:CH(O Ag)$,

aus Diformhydrazid (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßriger kalter Lösung. Gelblichweißer, käsiger, bald krystallinisch und fast rein weiß werdender Niederschlag, der sich allmählich zersetzt.

0.4419 g Sbst.: 38 cem N (22°, 742 mm). — 0.3812 g Sbst.: 0.2718 g Ag.

$C_2H_2O_2N_2Ag_2$. Ber. N 9.88, Ag 71.49.

Gef. » 9.50, » 71.33.

Explodiert, rasch erhitzt, lebhaft unter Abscheidung von metallischem Silber. Bei der Silberbestimmung wurde mit einigen Tropfen Alkohol und verdünnter Salpetersäure oder einer Spur Hydrazinhydrat vor dem Glühen eingedampft.

Diform-hydrazid-Quecksilber, $HC \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} CH$,

aus Diformhydrazid (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Feiner, weißer Niederschlag.

0.832 g Sbst.: 0.6794 g HgS.

$C_2H_2O_2N_2Hg$. Ber. Hg 69.83. Gef. Hg 70.38.

Azo-diformyl, $HCO:N:N:CHO$,

konnte zunächst nur in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Jod auf Diformylhydrazin-Silber gewonnen werden. Das himbeerrote Filtrat hinterließ beim Eindunsten im Vakuum einen verhältnismäßig geringen schmierigen Rückstand von stechend saurem Geruch, der ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierte.

Da schon 0.2 g Wasser genügen, um 1.5 g der Azoverbindung zu zersetzen, so wird solches, vielleicht durch Zusatz von Bariumoxyd und Magnesia, noch sorgfältiger auszuschließen sein.

Die ätherische Lösung wird auf Zusatz von Wasser, wobei an der Berührungsstelle lebhafte Gasentwicklung eintritt, fast augenblicklich entfärbt. Phenylhydrazin reduziert Azodiformyl zu Diformhydrazid.

Diacet-hydrazid-Quecksilber, $\text{CH}_3\text{.C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{---}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{.Hg}\text{.C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{.CH}_3$,

aus Diacethydrazid (1 Mol.), Natriumäthylat (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in wäßriger Lösung. Feiner, weißer Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt.

0.3089 g Sbst.: 24.78 ccm N (20.5°, 755.5 mm). — 0.4598 g Sbst.: 0.3324 g HgS.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. N 8.91, Hg 63.73.

Gef. » 9.19, » 62.3.

Azo-diacetyl, $\text{CH}_3\text{.CO.N:N.CO.CH}_3$,

aus Diacethydrazid-Quecksilber und Jod in Äther unter Zusatz von etwas Magnesia und Bariumoxyd. Die durch Schütteln mit Quecksilber von Quecksilberjodid befreite Lösung hinterließ die Azoverbindung in Form eines dunkelrot gefärbten Öls. Der stechende Geruch rührt wohl von Verunreinigung her, die auch die Zersetzung beim Aufbewahren, auch im Vakuumexsiccator oder zugeschmolzenen Rohr bewirken dürfte.

Azodiacetyl wird durch Wasser zunächst zum geringen Teil mit gelbroter Farbe gelöst, dann fast unmittelbar unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sich kleine Mengen eines rosenroten, von Äther mit gleicher Farbe aufgenommenen Körpers bilden.

Azodiacetyl wird durch Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod, langsamer durch Schwefelwasserstoff zu Diacethydrazid reduziert.

Sekundäres Diäthyllessigsäure-hydrazid,

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.CO.NH.NH.CO.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

aus Diäthylacetylchlorid (durch Einwirkung von Thionylechlorid auf die Säure gewonnen) und Hydrazinhydrat in Gegenwart von Soda. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 230°.

0.4462 g Sbst.: 46.3 ccm N (12°, 744 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.17.

Leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther, nicht in Wasser löslich.

Bis-diäthylacet-hydrazid-Quecksilber

aus sekundärem Diäthyllessigsäurehydrazid (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung. Weißer, sich langsam absetzender Niederschlag.

0.4046 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 764 mm).

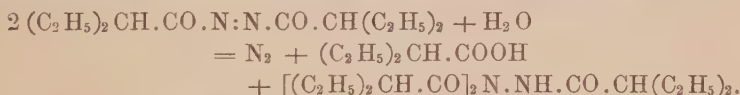
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.51.

Azo-bis-diäthylacetyl, $(C_2H_5)_2CH.CO.N:N.CO.CH(C_2H_5)_2$, aus dem Quecksilbersalz des sekundären Hydrazids mit ätherischer Bromlösung unter Zusatz von Magnesia. Das in Lösung gegangene Quecksilberbromid wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Der beim Eindunsten verbleibende, intensiv rot gefärbte, dickflüssige Rückstand wurde mit wenig trockenem Äther zur Trennung von beigemengtem sekundärem Hydrazid aufgenommen. Das beim Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende rote Öl bestand nach der Titration des aus angesäuerter Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods zu etwa 90 % aus reiner Azoverbindung. Als Verunreinigung kommt wohl wesentlich sekundäres Diäthylelessigsäurehydrazid in Frage, so daß die Stickstoffbestimmung annähernd den richtigen Wert ergab.

0.3094 g Sbst.: 32.4 ccm N (18° , 749.8 mm).

$C_{12}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 11.87.

Azo-bis-diäthylacetyl verpufft beim Erhitzen schwach, liefert, in ätherischer Lösung mit Schwefelammonium geschüttelt, eine weiße Ausscheidung von sekundärem Diäthylelessigsäurehydrazid. Wasser zersetzt die Azoverbindung nach und nach unter Bildung von Tri-diäthylacetylhydrazin, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht:



Benzaldehyd lagert sich an Azo-bis-diäthylacetyl unter Bildung von Benzoyl-bis-diäthylacetylhydrazin vom Schmp. 123° an.

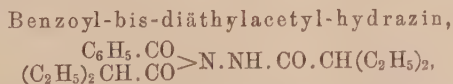


aus sekundärem Diäthylelessigsäurehydrazid (1 Mol.) und Diäthylelessigsäurechlorid (1 Mol.) in Pyridinlösung bei 100° . Farblose Prismen vom Schmp. 95° .

0.2528 g Sbst.: 0.6131 g CO_2 , 0.2368 g H_2O . — 0.2082 g Sbst.: 16.3 ccm N (15° , 762 mm).

$C_{18}H_{34}O_3N_2$. Ber. C 66.26, H 10.43, N 8.59.
 Gef. » 66.14, » 10.41, » 9.15.

Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.



aus sekundärem Diäthylelessigsäurehydrazid (1 Mol.) + Benzoylchlorid (1 Mol.) in Pyridinlösung. Kleine Prismen vom Schmp. 123° .

0.2879 g Sbst.: 0.7225 g CO₂, 0.2152 g H₂O. — 0.3071 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 757 mm).

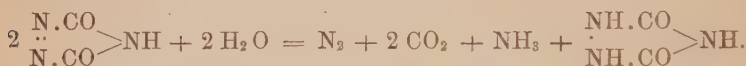
C₁₉H₂₈O₃N₂. Ber C 68.67, H 8.64, N 8.64.

Gef. » 68.44, » 8.3, » 8.87.

Leicht in Benzol, Alkohol und Äther, wenig in Petroläther, nicht in Wasser löslich; löst sich, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge.

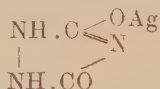


aus Hydrazidicarbonimid-Silber und ätherischer Jodlösung unter Zusatz von etwas Bariumoxyd und Magnesia. Violette Öl, das durch Wasser sofort unter lebhafter Gasentwicklung und deutlicher Erwärmung zersetzt wird:



Die ätherische Lösung macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung sofort Jod frei und gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen blauvioletten Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak zunächst klar löst, worauf fast augenblicklich Trübung unter Abscheidung anscheinend von metallischem Silber eintritt.

Die Ausbeute an Azoverbindung ist sehr schlecht, was wohl auf die nicht einheitliche Zusammensetzung des Silbersalzes —



dürfte kein Azodicarbonimid liefern — zurückzuführen ist.

Monosilbersalz des Hydrazo-dicarbonanils

aus Hydrazidicarbonanil (1 Mol.), Ammoniak (1 Mol.) und Silbernitrat (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Weißer, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag.

0.1704 g Sbst.: 0.0588 g Ag.

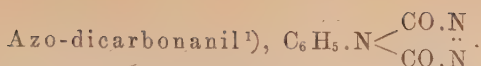
C₈H₆O₂N₃Ag. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 34.60.

Disilbersalz des Hydrazo-dicarbonanils

aus Hydrazidicarbonanil (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung unter guter Kühlung. Gelber, käsiger Niederschlag, leicht in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich.

0.2906 g Sbst.: 0.1465 g Ag.

C₈H₅O₂N₃Ag₂. Ber. Ag 54.62. Gef. Ag 50.40.



aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung. Schlecht ausgebildete, körnige, carminrote Krystalle, die sich in Äther mit violetter Farbe lösen.

0.1435 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 29.64 ccm N (21°, 753 mm).

C₈H₅O₂N₃. Ber. C 54.84, H 2.87, N 24.00.

Gef. » 55.02, » 2.98, » 23.77.

Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, zersetzt sich mit Alkohol und Alkalien fast augenblicklich unter lebhafter Gasentwicklung, mit Wasser und verdünnten Säuren erst nach einiger Zeit. Wasser bewirkt unter Entwicklung eines Drittels des Gesamtstickstoffs Zerfall im Sinne der S. 278 angegebenen Gleichung. Barytwasser bewirkt in der Kälte Zerfall des Azodicarbonanils unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines weißen Niederschlags, der, einige Zeit mit Wasser erhitzt, Anilinreaktion zeigt und wohl aus carbanilsaurem oder anilindicarbonsaurem Barium bestehen dürfte.

Azodicarbonanil zerfällt beim Erhitzen unter Gasentwicklung und Bildung von Phenylisocyanat (durch Geruch und Überführung in Diphenylharnstoff nachgewiesen) und einem aus viel heißem Eisessig in weißen, glänzenden Blättchen krystallisierenden Körper, der bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in glänzenden Nadelchen sublimiert. Die Analyse ergab für die Formel



stimmende Werte.

0.1536 g Sbst.: 0.3347 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₆H₁₀O₄N₄. Ber. C 59.6, H 3.14, N 17.4.

Gef. » 59.43, » 3.34, » 17.54.

Disilbersalz des Amido-urazols

aus Amido-urazol²⁾ (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Weißer Niederschlag, dem anscheinend Monosilbersalz beigemengt ist.

0.1455 g Sbst.: 0.0852 g Ag.

C₂H₂N₄O₂Ag₂. Ber. Ag 65.45. Gef. Ag 58.55.

¹⁾ Thiele und Stange, A. 283, 46 [1894], haben Azodicarbonanil durch Oxydation von Hydrazo-dicarbonphenylimid mit Bleisuperoxyd nur als rotes Öl gewinnen können.

²⁾ J. pr. [2] 52, 469, 480 [1895].



aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung unter Zusatz von Bariumoxyd und Magnesia. Die schön violett gefärbte Lösung schied beim Eindunsten die außerordentlich unbeständige Azoverbindung als violettes, bei etwa 72° verpuffendes Pulver ab. Die ätherische Lösung macht, mit angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt, sofort Jod frei und wird beim Schütteln mit Wasser allmählich entfärbt, wobei Amido-urazol entsteht.

Disilbersalz des [Benzyliden-amido]-urazols

aus [Benzyliden-amido]-urazol (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und überschüssigem Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0°. Gelber, sich bald grau färbender Niederschlag.

0.149 g Sbst.: 0.0771 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 51.65. Gef. Ag 51.75.

Verpufft beim Erhitzen; bei der Silberbestimmung wurde etwas Hydrazinhydrat zugesetzt, wodurch schon in der Kälte Reduktion unter Abscheidung von metallischem Silber eintritt.

Benzalverbindung des Azo-dicarbon-[amido-imids],



aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung. Carminrote Kryställchen, die bei 135—138° in einen weißen, bei etwa 260° schmelzenden Körper übergehen.

0.134 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.036 g H_2O . — 0.1355 g Sbst.: 30.9 ccm N (13°, 764 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 53.47, H 2.97, N 27.72.

Gef. » 53.36, » 2.98, » 26.97.

Wasser zersetzt die Azoverbindung unter Bildung der Hydrazoverbindung, wobei sich ungefähr ein Viertel des Gesamtstickstoffs entwickelt.

Beim Erhitzen entfärbt sich die Azoverbindung und gibt etwa ein Viertel des Gesamtstickstoffs ab unter Übergang in eine Verbindung, die aus Eisessig in glänzenden Schüppchen krystallisiert. Schnmp. etwa 285°. Die Stickstoffbestimmung ergab einen für die Zusammensetzung



stimmenden Wert.

0.1422 g Sbst.: 27 ccm N (12°, 763 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. N 22.34. Gef. N 22.53.

Quecksilbersalz des Hydrazid-carbonsäureesters¹⁾

aus Hydrazid-carbonester (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung. Weißer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft.

0.2218 g Sbst.: 16.1 ccm N (27°, 753 mm). — 0.4941 g Sbst.: 0.308 g HgS.

$C_6H_{10}O_4N_2Hg$. Ber. N 7.49, Hg 53.48.

Gef. » 7.93, » 53.73.

Durch Erhitzen des Quecksilbersalzes mit Benzoylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° wird Dibenzoyl-hydrazid-carbonsäure-ester gewonnen. Weiße Krystalle vom Schmp. 83°; sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol, Benzol, Ligroin, nicht in Wasser löslich.

0.1421 g Sbst.: 0.3268 g CO_2 , 0.0686 g H_2O . — 0.143 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 62.5, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.72, » 5.36, » 7.56.

Azo-dicarbonsäureester²⁾

aus dem Quecksilbersalz des Hydrazidcarbonesters mit ätherischer Jodlösung. Dunkelgelbes Öl, durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

0.1727 g Sbst.: 25 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.46.

Anlagerung von Benzaldehyd an Azobenzol.

Azobenzol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Benzaldehyd etwa 15 Stunden im Luftbad auf etwa 110° erhitzt. Der überschüssige Benzaldehyd wurde mit Natriumbisulfit entfernt. Aus dem Rückstand ließ sich durch Waschen mit Äther etwas Benzoyl-hydrazobenzol herausarbeiten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 138° schmolz und sich als identisch mit dem aus Benzoylchlorid und Hydrazobenzol in trockenem Pyridin³⁾ hergestellten Körper erwies.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

¹⁾ Über den Hydrazimonocarbonester. Inaug.-Diss. von Paul Gutmann. Heidelberg 1903.

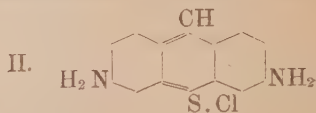
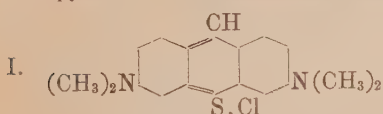
²⁾ Von Curtius und Heidenreich (J. pr. [2] **52**, 478 [1895]) durch Oxydation von Hydrazidcarbonester mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

³⁾ Freundler, C. r. **136**, 1553 [1903].

35. F. Kehrmann und L. Löwy: Über das einfachste Thio-pyronin¹⁾.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Wenn man die von Sandmeyer²⁾ gefundene Bildungsweise des Thiopyronins (3.6-Tetramethyl-diamino-xanthionium), Formel I, aus



Tetramethyldiamido-diphenylmethan und Schwefelsesquioxid auf das Diamino-diphenylmethan überträgt, erhält man nur Spuren von Farbstoff. Verwendet man jedoch das Diacetyl-Derivat des letzteren, so entsteht das Diacetyl-Derivat des einfachsten Thio-pyronins (II) in hinreichender Menge, um eine Untersuchung seiner wesentlichsten Eigenschaften zu gestatten.

Salze des 3.6-Diamino-xanthioniums (Formel II).

10 g Schwefelblumen werden in möglichst wenig Oleum von 65°, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit dem Doppelten ihres Volumens 25-proz. Oleum vermischt. In diese auf —10° abgekühlte, nunmehr blaugrüne Flüssigkeit trägt man innerhalb 15 Minuten unter stetigem Rühren eine Mischung aus 10 g Diacetaminodiphenylmethan und 20 ccm Eisessig ein, wobei man durch äußere Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über +10° steigt. Die entstandene orangegelbe Lösung gießt man auf zerkleinertes Eis, wobei Schwefeldioxyd entweicht, und erwärmt nun auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen des Eises. Die fast farblose Lösung wird von dem rötlich gefärbten, ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und langsam zum Sieden erhitzt. Hierbei entweicht von neuem Schwefeldioxyd, indem sich die Flüssigkeit orangegelb färbt und nun das Sulfat des Diacetylthionins enthält. Bei länger fortgesetztem Erwärmen macht die gelbe Farbe einer ponceauroten Platz. Unter Abspaltung der Acetyl-Gruppen entsteht das Salz des Amino-Körpers. Man neutralisiert nahezu mit fester Soda, kühlt auf 30° ab, saugt den undentlich kristallinischen, dunkelroten Niederschlag ab, wäscht etwas mit kaltem Wasser und übergießt denselben in einem Kölbchen mit soviel konzentrierter Salzsäure, daß auf 1 g Niederschlag etwa 10 ccm kommen. Hierbei geht die Hauptmenge des Produkts, welche aus einer Sulfo-

¹⁾ L. Löwy, Doktor-Dissertation. Lausanne, E. Frankfurter.

²⁾ D. R.-P. 65739 (J. R. Geigy & Co.).

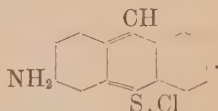
säure des Farbstoffs besteht, in Lösung, während sich das Chlorid des nicht sulfierten Anteils in kleinen, grünglänzenden Krystallen allmählich ausscheidet. Die Ausbeute an letzterem ist ziemlich schwankend, bisweilen minimal, bisweilen nahezu ein Drittel des Gesamt-Farbstoffs, welcher seinerseits selten mehr als 10% der angewandten Diphenylmethan-Base beträgt. Die Resultate verschiedener Darstellungen von rohem Chlorid wurden vereinigt, mit siedendem Wasser ausgezogen und das rote, fluorescierende Filtrat mit etwas Kochsalz gefällt. Schließlich wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol das Chlorid vollkommen rein erhalten. Unsere Gesamt-Ausbeute an demselben betrug etwa 2½ g nach Verarbeitung einiger Hunderte Gramm Diphenylmethan-Base.

Das Chlorid bildet metallgrüne Nadeln oder ziemlich dicke Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit scharlachroter Farbe und grünlich-gelber Fluorescenz. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist orangegelb und fluoresciert ziemlich stark grünlichgelb; auf Zusatz von Wasser wird sie zunächst dunkelrot und durch starkes Verdünnen gelblich-rosa und sehr stark grünlichgelb fluorescierend. Mit Ammoniumcarbonat erzeugt die wäßrige Lösung einen roten, flockigen Niederschlag des Carbonats, welcher beim Erwärmen mit roter Farbe in Lösung geht. Ammoniak dagegen entfärbt sofort unter Bildung der Carbinol-Base, welche farblos in Äther geht und daraus beim Verdunsten in farblosen Kryställchen sich ausscheidet. Essigsäure entzieht dieselbe der ätherischen Lösung unter Bildung des roten Acetats. Tannierte Baumwolle wird in klaren, scharlachroten Tönen, reiner und gelbstichiger als von Phenosafranin, angefärbt. Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium in scharlachroten, in heißem Wasser beträchtlich löslichen Flocken aus, ebenso das Nitrat, das während des Erkaltens in Nadelchen krystallisiert. Das Bichromat bildet in Wasser unlösliche, dunkelrote Flocken, das Chloroplatinat, wie gewöhnlich dargestellt, ist in Wasser unlöslich, schön rot und krystallinisch; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{13}H_{11}N_2SCl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 36.19, H 2.55, N 6.49, Pt 22.62.

Gef. » 35.59, » 2.81, » 6.21, » 22.66.

Apothiopyronin (3-Amino-xanthionium),



Das vorstehend beschriebene Chlorid des Diaminokörpers wurde in der eben ausreichenden Menge eines erkalteten Gemisches von 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser gelöst, mit etwas Eis vermischt, mit genau 1 Mol. Natriumnitrit in wäßriger Lösung diazotiert, mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und nach 2-stündigem Stehen der Alkohol durch Abblasen entfernt. Die erhaltene.

etwas blaustichig-rote Lösung wurde von einem unlöslichen Nebenprodukt abfiltriert und der Niederschlag mit wenig heißem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat ließ sich das Nitrat des Monamins durch festes Natriumnitrat aussalzen. Dasselbe, ein undeutlich krystallinischer, roter Niederschlag, wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff in das Chloroplatinat verwandelt. Dieses, ein in Wasser wenig lösliches, dunkelrotes Pulver, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Ausbeute an dem Monamin war zu gering, um ein eingehenderes Studium zu erlauben. Es scheint nicht oder nur sehr schwach zu fluorescieren.

Lausanne, 12. Januar 1912. Organisches Laboratorium der Universität.

36. Rudolf Pummerer und Gustav Dorfmueller: Einiges über Iso-phthalanil.

[Mitteilung aus dem Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

1. Umlagerung von Iso-phthalanil in Phthalanil.

Van der Meulen¹⁾ hat nach der Methode von Hoogewerff und van Dorp durch Erwärmen von Phthalanilsäure mit Acetylchlorid Iso-phthalanil (I.) dargestellt, das sich beim Erhitzen auf 250° allmählich in das symmetrische Phthalanil (II.) umlagert:



Wir haben gefunden, daß diese Isomerisation schon sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn man das feingepulverte Isoanil mit starker Kaliumcarbonatlösung schüttelt. Das schwach grünlichgelbe Isoanil (Schnp. 116°) begann schon nach wenigen Minuten heller zu werden, nach 5 Stunden war eine Probe von 0.1 g, die mit 15 ccm einer 44-prozentigen Lösung geschüttelt worden war, vollkommen weiß geworden und zum größten Teil in

¹⁾ R. 15, 282 [1896].

Phthalanil verwandelt (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 207°, Mischprobe).

Anders verläuft die Einwirkung von verdünnter (5-prozentiger) Kaliumcarbonatlösung auf Isophthalanil. Nach mehrtägigem Schütteln trat zum großen Teil Lösung ein unter Bildung von Phthal-anilsäure, die aus der filtrierten Flüssigkeit bei Säurezusatz in reinem Zustand ausfiel (Schmp. 168°). Der geringe unglöste Anteil war ein Gemisch von Isoanil und Anil. Phthalanil wird unter den gleichen Bedingungen nicht aufgespalten, es kann somit hier nicht Zwischenprodukt sein. Der Reaktionsverlauf ist also in verdünnter Carbonatlösung prinzipiell verschieden von dem in konzentrierter, wo nur Umlagerung und gar keine Aufspaltung zu beobachten ist. Kalilauge wirkt in jeder Konzentration aufspaltend.

Es erscheint uns überflüssig, die Formulierung dieser Isomerisation mit Hilfe von Zwischenkörpern zu versuchen; wir begnügen uns mit der Feststellung, daß der Übergang der labilen Isoform in das stabile Phthalanil durch konzentrierte Kaliumcarbonatlösung katalytisch beschleunigt wird. Auch ohne Katalysator geht die Umlagerung in meßbarer Zeit vor sich: nach einem halben Jahr war der Schmelzpunkt eines Präparates von 116° auf ca. 150° gestiegen, und bei der Behandlung mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln hinterblieb eine beträchtliche Menge Phthalanil.

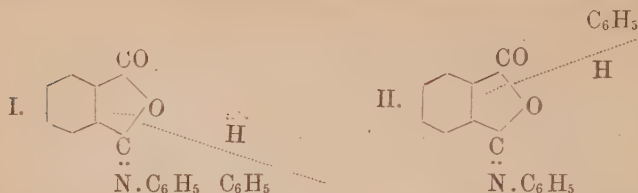
Wasser verändert das Isoanil bei dreitägigem Schütteln nicht, auch beim einstündigen Erwärmen in Petrolätherlösung (Sdp. 30—50°) wurde es unverändert wiedergewonnen. Dagegen waren nach einstündigem Kochen in trockenem Pyridin bereits geringe Mengen Phthalanil nachzuweisen. Chinolin bewirkt bei der Siedetemperatur (239°) in wenigen Minuten sehr weitgehende Umlagerung, in kochendem Nitrobenzol waren dagegen nach ¼ Stunde erst Spuren von Anil gebildet.

Versuche, etwa durch saure Mittel (konzentrierte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid) die entgegengesetzte Verwandlung der symmetrischen Form in das schwach basische Isomere zu erzwingen, hatten bisher keinen Erfolg.

2. Einwirkung von Iso-phthalanil auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es hat uns interessiert zu untersuchen, ob sich ähnlich wie Phthalsäureanhydrid auch die Phthalanile mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensieren lassen. Wie zu erwarten war, reagiert Phthalanil nicht, das Isoanil, das den Brückensauerstoff enthält, aber wohl.

Von den beiden Möglichkeiten: I. Entstehung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanils, II. Bildung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanilids:



tritt nur die zweite ein. Das so erhaltene Anilid ist identisch mit dem, welches durch Einwirkung von Anilin auf das Säurechlorid entsteht.

4 g Isoanil wurden mit 8 g AlCl₃ vermischt und hierzu 14 g trocknes Benzol gegeben. Es entstand zunächst eine rotgelbe Lösung, die sehr rasch unter Wärmeentwicklung ein rotes Öl abschied. Es wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° und dann noch 3 Stunden auf 75° erwärmt, abgekühlt, das Benzol abgossen und das Öl mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die entstandene hellgelbe Substanz ist in warmer Soda unlöslich, aus Alkohol krystallisiert sie in sechsseitigen Säulen vom Schmp. 194–195°. Sie stimmten in allen Punkten mit dem in der Literatur¹⁾ beschriebenen Präparat überein, das wir nach der Vorschrift von H. Meyer¹⁾ aus dem Säurechlorid und Anilin gewonnen haben (Schmp. 196°, Mischprobe 195°).

37. Rudolf Pummerer: Über die Nichtexistenz von Pseudo-diphenylenketon und über einen neuen roten Kohlenwasserstoff.

[Aus dem Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Geschichtliches.

Bei der Destillation von Diphensäure mit dem gleichen Gewicht Ätzkalk erhielt Fittig²⁾ neben dem gelben Fluorenon Spuren eines »roten Körpers«, den er seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchte. Er stellte nur fest, daß sich die Verunreinigung besonders bei starkem Erhitzen bildet, daß sich ihre Entstehung aber auch durch vorsichtiges Anwärmen nicht ganz vermeiden läßt. Die

¹⁾ M. 28, 1226 [1907].

²⁾ Fittig und Ostermayer, A. 166, 373 [1873]. Fittig und Schmitz, A. 193, 117 [1878].

Trennung vom Fluorenon bewirkte er durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1), der den roten Körper fast gar nicht löst.

Lange nach diesen richtigen Feststellungen Fittigs erschien eine Arbeit von Kerp¹⁾, der angibt, durch Änderung der Versuchsbedingungen, nämlich sehr starkes Überhitzen, die rote Substanz in größerer Ausbeute gewonnen zu haben. Sie zeige gleichen Schmelzpunkt, gleiche Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht wie das gelbe Fluorenon; auch die chemischen Umsetzungen sollen im gleichen Sinn verlaufen, nur mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit. Kerp spricht infolgedessen den roten Körper als ein isomeres »Pseudo-diphenylenketon« an, für das er mit Vorbehalt zwei oxydartige Formeln aufstellt (siehe auch Beilstein, Bd. III, 242), die aber nach unseren heutigen Kenntnissen für die Farbe der Verbindung keine Erklärung geben.

Endlich hat in allerletzter Zeit noch H. Stobbe²⁾ das rote und gelbe Fluorenon einer eingehenden physikalischen Prüfung unterzogen. Da beide Isomeren den gleichen Schmp. 83—84° zeigen, ebenso ihre Mischprobe, kommt Stobbe zu dem Schluß, daß hier ein Isomorphismus der Isomeren vorliegen müsse, was durch krystallographische Untersuchung roter und gelber Präparate bestätigt wird. Optisch verhalten sich die Isomeren auffallend ähnlich, erst im sichtbaren Teil des Spektrums besteht eine Verschiedenheit. Stobbe lehnt daher die Kerpschen Formeln ab und neigt zu der Ansicht, daß beide Formen Ketone seien und somit eine feinere Isomerie vorliege, welche unsere Strukturformeln nicht wiederzugeben vermögen.

Eigene Resultate.

Schon vor dem Erscheinen der Stobbeschen Arbeit hatte ich die Überzeugung gewonnen, daß ein »rotes Fluorenon« nicht existiert, und daß Kerp durch die Spuren roter Verunreinigung, die Fittig richtig als solche erkannt hatte, getäuscht worden ist. Die rote Verunreinigung ist an sich zwar unlöslich in kaltem, verdünntem Alkohol oder niedrig siedenden Lösungsmitteln, in Lösungen von Fluorenon löst sie sich jedoch in geringem Betrage auf und scheidet sich dann mit dem krystallisierenden Keton wieder ab, die Krystalle mehr oder weniger färbend. Es gelingt jedoch leicht, das färbende rote Prinzip aus den Fluorenonlösungen in der Kälte auszuschütteln, nämlich durch ein- oder zweimalige Behandlung mit einer genügenden Menge feinsten Kahlbaumscher Tierkohle³⁾. So erhält man

¹⁾ W. Kerp, B. **29**, 228 [1896]. ²⁾ B. **44**, 1481 [1911].

³⁾ Bei größeren Sorten ist Erwärmen nötig.

aus dem orang-rotten Rohprodukt, das nach Kerp durch Alkohol von gelbem Fluorenon befreit sein soll, aber nichts weniger als einheitlich aussieht, unter Bedingungen, die eine Umlagerung so gut wie ausschließen, das reine, gelbe Fluorenon. Der Versuch wurde in Alkohol, Äther und Petroläther mit gleichem Erfolg ausgeführt, gerade aus letzteren Lösungsmitteln haben aber die genannten Autoren ihre »rote Form« umkrystallisiert. Außer der roten Beimengung enthält das Kerp'sche Pseudo-diphenylenketon meist noch eine weiße, die durch nur einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nicht zu entfernen ist und beim Aufnehmen des Ketons in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich zurückbleibt.

Kerp hat zwar trotz Fittig's Angabe in seinem Rohprodukt die rote Verunreinigung nicht aufgefunden, er ist ihr aber doch nachher begegnet beim Studium der chemischen Reaktionen seines Pseudo-fluorenketons, wo er sie als eine unter den verschiedensten Verhältnissen auftretende Neubildung betrachtet: »Bei allen diesen Umwandlungen ist das Auftreten eines zweiten, scharlachrot gefärbten Körpers zu bemerken. Die bis jetzt davon erhaltene Menge genügt jedoch nur, um festzustellen, daß die Substanz bei 250° noch nicht schmilzt und in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien vollständig unlöslich ist.« Stobbe erwähnt diese Verbindung nirgends. Durch die obigen Mitteilungen scheint mir Kerp's »Pseudo-diphenylenketon« als Gemisch erwiesen zu sein. Die labile Modifikation des Fluorenons, welche der niedrig schmelzenden Form des Benzophenons entspräche, ist also noch nicht aufgefunden.

Ein roter Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$.

Mich interessierte die oben erwähnte rote Beimengung, da ich wegen der chemischen Indifferenz und der Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff vermutete. Verreibt man das Kerp'sche Rohprodukt innig mit viel kaltem Sprit, dekantiert und wiederholt dies noch einige Male, so hinterbleibt beim Absaugen der orangegelben Lösungen auf dem gehärteten Filter eine geringe Menge der roten Verbindung (0.2—0.5 % von der angewandten Diphensäure), die durch Nachwaschen mit Alkohol frei von Fluorenon erhalten wird. Das intensiv rote, mikrokrySTALLINISCHE Pulver wird beim Reiben stark elektrisch. In heißem Benzol ist es schwer löslich; beim Erkalten scheiden sich feine, lanzettförmige Kryställchen vom Schmp. 306° (unkorr.) ab, die bei der Analyse folgende Werte gaben:

0.1270 g, 0.1035 g Sbst.: 0.4426, 0.3608 g CO_2 , 0.0493, 0.0428 g H_2O .

$C_{26}H_{14}$.	Ber. C 95.68,	H 4.33.
	Gef. » 95.05, 95.53,	» 4.34, 4.64.
$C_{28}H_{16}$.	Ber. » 95.46,	» 4.54.

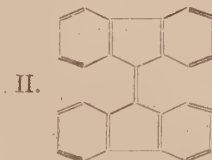
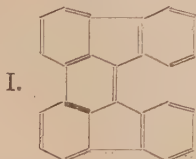
Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin: $K = 68.5$.

0.0812 g Subst.; 20.14 g Naphthalin; 0.090° Depression.

$C_{26}H_{14}$.	Ber. Mol.-Gew. 326.	Gef. 306.9.
$C_{28}H_{16}$.	»	» 352.

Aus diesen Resultaten geht mit ziemlicher Bestimmtheit hervor, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$ handelt, also einen außerordentlich kohlenstoffreichen Körper. Um der definitiven Aufklärung seiner Konstitution in keiner Weise vorzugreifen, möchte ich dem Kohlenwasserstoff wegen seiner leuchtend roten Pulverfarbe den Namen »Rubicen« geben¹⁾. In verdünnter Lösung zeigt der Körper intensiv gelbe Fluorescenz und eine Absorptionsbande, deren Maximum schätzungsweise bei λ 498 μ liegt. Dies stimmt befriedigend überein mit dem Befund Stobbes, der am »roten Fluorenon« bei der Schwingungszahl 2000 (entsprechend $\lambda = 500 \mu$) eine Bande beobachtet hat. In Petroläther ist Rubicen unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol; Äther löst kaum Spuren, Benzol kalt sehr schwer, die heiß gesättigte Lösung enthält nur Bruchteile eines Prozents und zeigt ein sattes, tingierendes Gelbrot. Auch aus Chloroform oder Nitrobenzol läßt sich der Kohlenwasserstoff umkristallisieren, letzteres Solvens löst heiß sehr leicht, bedeutend schwerer in der Kälte. Beim Kochen mit Eisessig und viel Zinkstaub verschwindet die rote Farbe, und es erscheint eine grünblaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen rötlichbraun, die Sulfosäure bemerkten schon Schmidt und Schultz²⁾ neben Fluorenon-sulfosäure. Ihr Natriumsalz zeigt einige Affinität zur Baumwollfaser.

Die Konstitution des Rubicens konnte wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung noch nicht aufgeklärt werden. Die analytischen Daten, die Farbe und die Bildungsweise der Verbindung legen aber immerhin die Vermutung nahe, daß ihr Formel I zukommt.



¹⁾ Von rubicundus = leuchtend rot.

²⁾ A. 207, 345 [1881].

Hiernach wäre Rubicen ein noch weiter kondensiertes Di-biphenylen-äthen (II). Synthetische Versuche auf dieser Basis sind allerdings bisher nicht gelungen, aber die gegebene Formulierung würde die tiefere Farbe¹⁾, die viel geringere Löslichkeit, sowie die größere Beständigkeit des Rubicens bei hohen Temperaturen immerhin begreiflich erscheinen lassen. Ebenso die Bildung anscheinend desselben roten Körpers bei der Kalkdestillation der Diphenylenketon-1-carbonsäure, die von Bamberger und Hooker²⁾ beobachtet worden ist. Auch das verschiedene Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe gegen Brom findet eine Erklärung. Die aliphatische Doppelbindung des Dibiphenylenäthens addiert Brom unter Entfärbung, Rubicen gibt hingegen in Chloroformlösung ein braunrotes Bromsubstitutionsprodukt, da hier die Doppelbindung einem Benzolring angehört. Das Pikrat des Rubicens krystallisiert aus Benzol in charakteristischen Büscheln braunroter, haarfeiner Prismen. Zum Schluß sei noch eine Farbenreaktion erwähnt, die zum Nachweis des Rubicens dienen kann: Versetzt man seine Nitrobenzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und erwärmt, so schlägt die Farbe durch Grün in Violett-schwarz um. Aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper isolieren, der im gelben Teil des Spektrums eine scharf begrenzte Bande zeigt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

38. T. Milobendzki: Tautomerie der Dialkyl-Phosphite.

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Die Arbeiten von A. Michaelis und Th. Becker³⁾, F. C. Palazzo und F. Maggiacomo⁴⁾ und vor allem diejenigen von E. A. Arbusoff⁵⁾ haben für die freien, flüssigen dialkyl-phosphorigen Säuren die Aldol-Formel (I) aufgestellt.



Für diese Auffassung sprechen manche Gründe, so z. B. die von mir nachgewiesene Tatsache, daß diese Verbindungen durch stundenlange Behandlung mit trockenem Ammoniak nicht verändert werden.

¹⁾ Dibiphenylenäthen ist im Pulver orange, in Lösung rötlichgelb, Rubicen intensiv rot bezw. gelbrot.

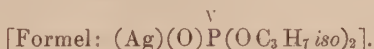
²⁾ A. **229**, 155 [1885]. Hier entstände die neue Diphenylbindung an der Stelle der eliminierten Carboxylgruppe. Die Säure wurde beim Abbau des Retens erhalten.

³⁾ B. **30**, 1006, 1007 [1897]. ⁴⁾ C. **1908**, I, 1918. ⁵⁾ *Ж.* **38**, 318 [1906].

Nicht alle Erscheinungen lassen sich jedoch mit der Aldol Formel (I) erklären — auf Grund meiner Untersuchungen kam ich zur Überzeugung, daß in der wäßrigen Lösung auch die andere Enol-Form (II) vorkommt; wir haben es also bei den dialkyl-phosphorigen Säuren mit der Tautomerie-Erscheinung zu tun.

So bemerkte ich vor einigen Jahren, als ich einen von mir neu dargestellten Ester von der Formel $\text{HOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ untersuchte, daß das Salz $\text{AgOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ nur dann aus der wäßrigen Lösung ausfällt, wenn man zuerst Silbernitrat-Lösung und erst dann Ammoniak zusetzt, aber nie umgekehrt¹⁾.

Ich glaube, diesen sonderbaren Fall nur dadurch erklären zu können, daß beim vorübergehenden Zusatz des Ammoniaks unter dem Einfluß der Hydroxyl-Ionen, die Aldol- (I) in die Enol-Form (II) übergeht. Dieser letzten Formel entspricht dann das mit Silbernitrat entstehende, leicht lösliche Silbersalz. Wenn man aber, wie erwähnt, zuerst Silbernitrat-Lösung und erst dann tropfenweise Ammoniak zusetzt, so bleibt die Aldol-Form unverändert; dieser Modifikation entspricht dann ein sehr schwer lösliches Silbersalz



Eine neue Reihe von Tatsachen, die ich beim Studium der Diisopropyl- und Diäthyl-Phosphite inzwischen kennen gelernt habe, unterstützen meine oben entwickelte Annahme. Die Ester habe ich durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die entsprechenden Alkohole dargestellt. $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ siedet bei $74-75^\circ$ (9 mm), $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bei $66-67^\circ$ (9 mm). Zur Untersuchung benutzte ich $1/20$ -molekulare Lösungen.

Die diesbezüglichen Versuche seien hier kurz erwähnt.

Darstellung und Eigenschaften der Dialkylsilber-Phosphite. Die Silbersalze von der allgemeinen Formel $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ lassen sich als feste Körper aus den Dialkyl-Estern erhalten, wenn man diese zuerst mit der entsprechenden Menge Silbernitrat-Lösung versetzt und dann allmählich Ammoniak, sowie auch andere Laugen, wie Natronlauge und Barytlauge, zugibt. Dieselbe Reaktion verläuft auch mit dem frisch gefällten $\text{Ag}_2\text{O}(\text{AgOH})$.

Die quantitative Überführung des Esters in das Silbersalz gelingt jedoch niemals. Die Ausbeute an Diisopropyl-silber-phosphit

¹⁾ *Ж.* 30, 730 [1898], auch Lewitskij, *Ж.* 35, 215 [1903] und Arbusoff, *Ж.* 38, 197, 211 [1906].

beträgt im besten Falle 93.5 %, beim Di-äthyl-silber-phosphit 80.5 %. Die Unvollständigkeit bei der Bildung des Silbersalzes erklärt sich durch die teilweise Umwandlung der Aldol- in die Enol-Form unter dem Einfluß der zugesetzten Laugen (OH-Ionen). Tatsächlich ist die Ausbeute der Silbersalze viel besser, wenn man das Alkali in sehr kleinen Quantitäten zusetzt und die Mischung tüchtig rührt.

Was die Haltbarkeit der Niederschläge von Dialkylsilberphosphiten anbelangt, so zersetzen sich diese Salze nur in Gegenwart von Wasserstoff-Ionen sehr rasch; am besten lassen sich diese Körper in ganz schwach alkalischen Lösungen aufbewahren. Zur Gewinnung sehr schöner, weißer, atlasglänzender Krystalle empfiehlt es sich am besten, den entsprechenden Ester zuerst mit der äquivalenten Menge von titriertem Silbernitrat zu versetzen; man muß dann — beständig die Mischung umrührend — das titrierte Ammoniak in sehr kleinen Tropfen zugeben; die Quantität des zugesetzten Ammoniaks soll die äquivalente Menge nur um etwa 1—2 Tropfen überschreiten.

Die Salze: $(\text{Ag})(\text{O})\text{P}(\text{O Alk})_2$ lösen sich in der überschüssigen Lauge. Dieser Fall weist auch hier, wie es mir scheint, auf die Isomerisationswirkung der Hydroxyl-Ionen hin, denn, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen die Silbersalze wieder aus. Daß der Niederschlag aus dem ursprünglichen Salze besteht, beweist nicht nur die charakteristische Form des niedergeschlagenen Körpers, sondern auch die Resultate der ausgeführten Analyse.

Die zur Analyse angewandte Substanz wurde durch Ausfällen der ammoniakalischen Lösung des Diisopropylsilber-Phosphits mit Salpetersäure erhalten.

I. 0.4792 g Sbst.: 0.2535 g AgCl. — II. 0.6683 g Sbst.: 0.3540 g AgCl.
 $\text{AgPO}_3\text{C}_6\text{H}_{14}$. Ber. Ag 39.50. Gef. Ag I. 39.82, II. 39.85.

Man muß hier erwähnen, daß die Lösungen des Silbersalzes in Natron- und Barytlaugen einer teilweisen Zersetzung unterliegen — was sich durch Abscheidung des metallischen Silbers kundgibt. Das Silber fällt zuerst in scheinbar kolloidalem Zustande aus — jedoch nach einiger Zeit, etwa nach einer Stunde, läßt es sich abfiltrieren. Aus dem Filtrat scheiden die Säuren die Silbersalze in großer Menge wieder aus. Sie haben dann eine rötliche Farbe, was durch Verunreinigung mit dem metallischen Silber verursacht ist, wie aus den Resultaten der Analyse hervorgeht.

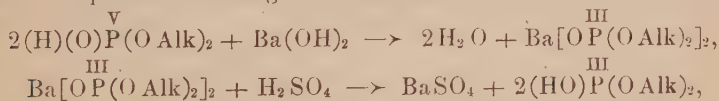
Die zur Analyse angewandte Substanz wurde durch Ansäuern einer Lösung des $(\text{Ag})(\text{O})\text{P}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$ in Natronlauge mit Salpetersäure erhalten.

I. 0.2240 g Sbst.: 0.1332 g AgCl. — II. 0.2220 g Sbst.: 0.1318 g AgCl.
 $\text{AgPO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$. Ber. Ag 44.02. Gef. Ag I. 44.77, II. 44.70.

Umwandlung der Aldol- in die Enol-Modifikation. Es wurde oben erwähnt, daß die Silbersalze nicht ausfallen, wenn man zu den Estern zuerst die äquivalente Menge der Lauge und erst dann, sogar im Überschusse, das Silbernitrat zusetzt. Wie gesagt, beruht diese Erscheinung auf der Isomerisation der Aldol- zur Enol-Form. Speziell muß hier hervorgehoben werden, daß die Abstumpfung der Ester nicht momentan, sondern mit einiger meßbarer Geschwindigkeit verläuft, da wir es mit den Pseudosäuren zu tun haben.

Wenn man nämlich zu den dialkylphosphorigen Säuren (I) Alkalien in immer gleicher Menge, z. B. je 1 ccm zugibt, und die zur Neutralisation (Phenolphthalein oder Methylrot), also Isomerisation, notwendige Zeit berechnet, so kann man den Reaktionsverlauf durch eine Kurve, die der Hyperbel sehr ähnlich ist, wiedergeben. Ferner hat ein Teil des Esters, wenn man zu den Estern die äquivalente Menge des Ammoniaks zugibt und sofort, ohne das Abstumpfen abzuwarten, die Silbernitrat-Lösung, dank der kleinen Konzentration der Hydroxyl-Ionen in Ammoniak-Lösung, keine Zeit, in die Enol-Form überzugehen. Es fällt dann diejenige Quantität von Silbersalz nieder, welche dem Gehalte der unveränderten Aldol-Form in der Lösung im gegebenen Momente entspricht. So wurden z. B. aus der Lösung von di-äthyl-phosphoriger Säure 35 % des Salzes von der Formel $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten. Ganz andere Wirkung ruft die auf einmal zugesetzte äquivalente Menge von Natron- oder Baryt-Laugen hervor, denn diese Laugen haben eine große Konzentration der Hydroxyl-Ionen. In diesem Fall erfolgt der Übergang der Aldol- in die Enol-Form, also die Abstumpfung, fast quantitativ schon nach einigen Minuten: nach Zugabe von Silbernitrat-Lösung entsteht deswegen kein Niederschlag.

Durch folgenden Versuch habe ich mich überzeugt, daß auch die Enol-Form der Säuren (II) in der wäßrigen Lösung existenzfähig ist; wenn man nämlich die dialkylphosphorige Säure (I) mit Barytlauge neutralisiert und nachher, zum Ausfällen des Bariumsulfats, die Mischung mit der äquivalenten Menge von titrierter Schwefelsäure versetzt:



so verhalten sich die Lösungen, nach der Entfernung von Bariumsulfat, in solcher Weise, als ob die Säuren dort in der Enol-Form vorhanden wären: sie lassen sich mit Alkalien momentan neutralisieren; mit Silbernitrat versetzt, geben sie nach dem allmählichen Zusatz der Alkalien keinen Niederschlag der Salze: $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$.

Bisher liegt keine experimentelle Bestätigung der Frage vor, ob die Säuren von der Formel $(\text{HO})\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ nicht etwa nach einiger Zeit in wäßrigen Lösungen in die andere Form — d. h. in Pseudosäuren, $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$, übergehen. Ich habe nur beobachtet, daß die Pseudosäuren im Wasser ziemlich beständig sind: $\frac{1}{20}$ -molekulare Lösungen dieser Pseudosäuren sind nach 24-stündigem Stehen so weit unverändert, daß man aus ihnen die Di-alkyl-silber-phosphite, $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$, in beträchtlicher Menge niederschlagen kann.

Beständigkeit der Ester-Gruppen den Alkalien gegenüber. Um mich zu überzeugen, ob etwa das Abstumpfen der dialkylphosphorigen Säure (I) durch die Laugen unter Verseifung der Ester erfolgt, habe ich das Verhalten der Ester den Alkalien gegenüber untersucht.

Zu diesem Zwecke ließ man den Tri-Ester, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Sdp. 49—50° bei 13 mm) mit titrierter Natronlauge, im Verhältnis von 1 Mol. Ester auf 3 Mol. Natronlauge, 24 Stunden stehen. Die Verseifung ging sehr langsam vor sich. Nach der angegebenen Zeit wurde der Überschuß der Lauge mit der titrierten Schwefelsäure neutralisiert. Es stellte sich heraus, daß nur 1 Mol. Natronlauge an der Reaktion teilgenommen hatte, d. h. $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wurde nur zum $\text{NaOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ verseift. In ähnlicher Weise behandelte man den Tri-Ester und den Di-Ester mit 2 Mol. Natronlauge; in beiden Fällen wurde nur 1 Mol. Natronlauge verbraucht. Die Resultate dieser Versuche lassen sich in folgende drei Punkte zusammenfassen: 1. Unter dem Einfluß der Alkalien spaltet sich vom $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ nur eine alkoholische Gruppe ab; 2. die Dialkylphosphite sind sehr schwer verseifbar; 3. Alkalien wirken auf dialkylphosphorige Säuren nicht verseifend, sondern neutralisierend ein.

Andererseits werden die Lösungen von $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak oder anderen Alkalien so langsam zersetzt, daß die Salze sogar nach einer Stunde wieder in unverändertem Zustande durch die Säuren ausgefällt werden können; weswegen sollte sich nun freie Säure in alkalischer Lösung nach einigen Minuten verseifen lassen?

Übrigens gelang es mir auf einem anderen Wege zu beweisen, daß das Natriumsalz der di-äthyl-phosphorigen Säure in der wäßrigen Lösung existenzfähig ist. Durch Einwirkung des Natriums auf die ätherische Lösung der diäthylphosphorigen Säure, die nach der

Methode von Michaelis und Becker¹⁾ erhalten worden war, wurde das Salz sorgfältig mit trockenem Äther ausgewaschen, getrocknet und so in ganz reinem Zustande in Wasser gelöst. Sofort mit Methylrot geprüft, zeigte die Lösung vollständige Neutralität. Nach Zusatz der Silbernitrat-Lösung zur frisch dargestellten Auflösung des Natriumsalzes in Wasser bildete sich kein Niederschlag. Aus dieser letzten Tatsache kann man einen Rückschluß auf die Struktur des Natriumsalzes in wäßrigen Lösungen ziehen: Diäthylnatriumphosphit ist dort in Form der Enol-Form: $(\text{NaO})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ konstituiert.

Die näheren Einzelheiten und Ergänzungen zu den oben angegebenen Versuchen werden später, nach Abschluß der vergleichenden Untersuchungen über Ester anderer anorganischer Säuren, bei welchen ebenfalls Tautomerie-Erscheinungen möglich sein können, veröffentlicht.

Dem Vorstand unseres Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. A. Solonina, spreche ich auch an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches er meinen Untersuchungen erwiesen hat, meinen besten Dank aus.

Warschau, Polytechnikum, Anorganisches Laboratorium, Juni-Dezember 1911.

39. F. Henrich, G. Taubert und H. Birkner: Über Derivate des 4-Amido-orcins.

(Eingegangen am 22. Januar 1912.)

Vor längerer Zeit habe ich a. a. O.²⁾ Mitteilungen über den Oxydationsverlauf des 4-Amido-orcins gemacht. In alkalischer Lösung oxydiert sich dieser Körper an der Luft zu einem Gemisch von Farbstoffen. Setzt man diese durch Ansäuern in Freiheit und trocknet sie, so läßt sich das Gemisch durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der letztere hat große Ähnlichkeit mit dem Lackmus-Farbstoff.

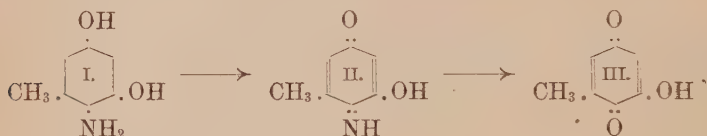
Nachdem in mühsamen Arbeiten die Konstitution des Amidoorcins einwandsfrei zu I festgestellt war³⁾, mußte man sich eine Vorstellung

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 30, 1109 [1897]; Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1902, 595.

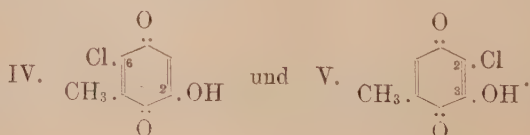
³⁾ B. 36, 885 [1103]; ibid. die weitere Literatur.

über den Bildungsmechanismus jener Farbstoffe machen. Bei der Oxydation des Amidoorcin in alkalischer Lösung tritt Ammoniak aus, und zwar verlieren, wie Hr. Dr. W. Meyer hier feststellte, 2 Mol. Amidoorcin 1 Mol. Ammoniak. Damit lag die Vermutung nahe, daß die Oxydation zuerst zu einem Chinon führe. Nun ist das Amidoorcin gleichzeitig ein *o*- und *p*-Amidophenol, und so konnte die Oxydation an beiden Orten einsetzen. Versuche mit *o*- und *p*-Amido-*m*-kresol zeigten, daß nur das *p*-Amidokresol sich in ähnlicher Weise oxydiert wie Amidoorcin. Nach diesem Befunde konnte man annehmen, daß die Oxydation primär folgendermaßen verläuft:

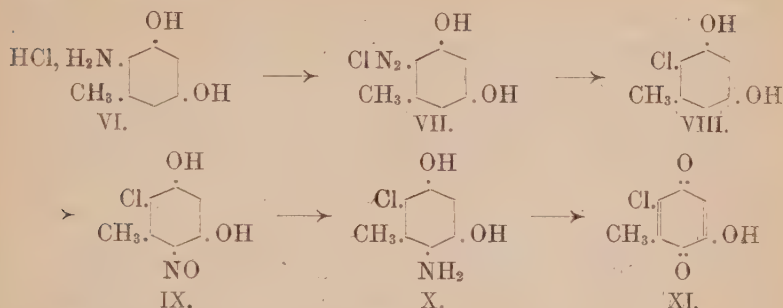


also zu einem Oxy-toluchinon führt.

Unsere Bemühungen gingen zunächst darauf aus, dieses vermeintliche Zwischenprodukt zu fassen, indem wir Amidoorcin in der üblichen Weise mit Chromsäurelösung zum Chinon zu oxydieren suchten. Bisher hatte man das freie Amidoorcin seiner leichten Oxydierbarkeit wegen noch nicht fassen können, und wir hatten statt seiner immer nur die Salze, besonders das Chlorhydrat, verwendet. Neuerdings ist es uns aber gelungen, freies Amidoorcin analysenrein herzustellen und den zersetzlichen Körper zu charakterisieren. Wir versetzten eine wäßrige Lösung von salzsaurem Amidoorcin bestimmter Konzentration mit etwas weniger als der für 1 Mol. Salzsäure berechneten Menge Alkalilösung, wobei das freie Amidoorcin ausfiel. Als wir es aber dann mit verdünnter Chromsäurelösung oxydierten, konnten wir kein krystallisiertes Oxytoluchinon erhalten. Um die verlustreichen Umsetzungen der teuren Substanz zu vermeiden, versuchten wir, eine verdünnte Lösung von salzsaurem Amidoorcin direkt zu oxydieren, und hofften, bei der starken Verdünnung ein chlorfreies Produkt zu erhalten. In der Tat ließ sich in geringer Menge ein chinonartiges Oxydationsprodukt fassen, dessen Analyse indessen ergab, daß es ein Chlor-oxy-toluchinon ist. Zwei Formeln kamen in Betracht, nämlich:



Um hier eine Entscheidung zu treffen, versuchten wir die Verbindung IV synthetisch durch folgende Reihe von Produkten darzustellen:



Wie der eine von uns schon früher zeigte, läßt sich das Amidoorcine in wäßriger Lösung nicht in üblicher Weise diazotieren. Indessen stellte ein Schüler Salkowkis in Münster aus salzsaurem Amidoorcine und Amylnitrit das Diazoniumchlorid VII her. Es ist ein ungefährliches gelblich-weißes Pulver, das beim Erhitzen nicht explodiert, sondern nur verpufft. Mit Kupferchlorür gibt dies Diazoniumsalz eine Doppelverbindung, die teils ölig ist, teils in schönen rubinroten Nadeln krystallisiert. Sie ist sehr beständig und läßt sich in der üblichen Weise nicht unter Stickstoffabspaltung zersetzen. Indessen gelang dies mit dem trocknen Kupferchlorürdoppelsalz. Erhitzt man es in einem Vakuum von 20—25 cm im Ölbad auf 170—180°, so sublimiert das gesuchte Monochlor-orcine VIII in den Hals des Kolbens und kann leicht durch nochmalige Sublimation und nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol gereinigt werden. Mit Amylnitrit und Kalilauge gab dies Monochlororcine das Kaliumsalz des Mononitroso-chlor-orcins (IX). Während Mononitroso-orcine-Kalium je nach dem Ansäuern der kalten oder heißen wäßrigen Lösung eine gelbe oder rote Modifikation des Nitroso-orcins gibt, war beim Mononitroso-chlor-orcine-Kalium bisher nur eine stabile gelbe Modifikation zu erhalten. Doch gelang es auf anderem Wege auch eine labile braune Modifikation des Mononitroso-chlororcins herzustellen. Wenn man das rohe Chlornitrosoorcine aus verdünntem Alkohol (1:3 Wasser) umkrystallisiert, fällt die braune Modifikation allein oder mit der gelben gemischt aus. Erhitzt man sie im Schmelzpunktsröhrchen, so beginnt sie über 80°, sich allmählich gelb zu färben, und ist bei 130° völlig umgewandelt. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wird die Nitrosogruppe in die Amidogruppe verwandelt, zugleich aber auch das Chlor aus dem Kerne herausgenommen. Als aber mit Zinnchlorür allein reduziert wurde, blieb das

Chlor im Molekül, und durch vorsichtiges Arbeiten konnte so das salzsaure Salz des Chlor-amidoorcins (X.) erhalten werden. Als die Base desselben nun genau so oxydiert wurde wie salzsaures Amidoorcine, entstand ein Chlor-oxy-toluchinon, das nicht mit dem aus salzsaurem Amidoorcine identisch war. Es hatte eine dunklere Farbe, anderen Schmelzpunkt ($165-166^{\circ}$), im chemischen Verhalten aber Ähnlichkeit mit dem Chlor-oxytoluchinon aus Amidoorcinchlorhydrat. Da dem synthetischen Chlor-oxytoluchinon die Formel XI zukommen muß, bleibt für das aus salzsaurem Amidoorcine nur die Formel V übrig.

Dieser Körper zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen Alkalien. Er löst sich darin in der Kälte mit tiefroter Farbe auf. Beim Ansäuern fällt ein dem ursprünglichen Körper ähnliches Produkt aus. Es zeigte sich aber, daß ein Gemisch von verschiedenen Körpern entstanden ist, und bei dem am energischsten veränderten ist vermutlich das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. Eine einheitliche, nicht tiefgreifend veränderte Verbindung entsteht, wenn man das Chlor-oxytoluchinon in warmer wäßriger Soda auflöst und diese Lösung bald wieder ansäuert. Das so erhaltene Produkt krystallisiert aus Benzol und Chloroform in gelben Krystallen, die wesentlich höher schmelzen als das Ausgangsmaterial. Die Analyse derselben ergab zuerst schwankende Resultate, weil die Verbindung das Lösungsmittel merkwürdig zähe zurückhält. Als die Substanz aber völlig vom Lösungsmittel befreit war, ergab es sich, daß sie dieselbe Zusammensetzung hatte wie das Chlor-oxytoluchinon, nämlich $C_7H_5O_3Cl$ ($M = 172.5$). Für das Molekulargewicht in Äther wurden die Zahlen 228 und 230 gefunden. Es scheint Isomerie vorzuliegen, doch konnte das noch nicht festgestellt werden, weil das Material überaus kostbar ist. Aus dem Verhalten der Produkte sei Folgendes hervorgehoben: Beide Körper lösen sich in Wasser mit hochroter Farbe, das ursprüngliche Chlor-oxytoluchinon aber leichter als sein Sodaprodukt. Ersteres ist schon mit Ätherdämpfen flüchtig, letzteres nicht. Das wahre Chlor-oxytoluchinon enthält das Chlor ionogen gebunden, sein Sodaprodukt nicht. Beide kondensieren sich mit *o*-Amidophenol, geben aber verschiedene Produkte.

Das unveränderte Chlor-oxytoluchinon, mit freiem Amidoorcine in alkoholischer Lösung gekocht, gibt ein Gemisch von chlorhaltigen Farbstoffen, deren Untersuchung im Gange ist. Sie scheinen Ähnlichkeit mit den eingangs erwähnten Oxydationsprodukten des Amidoorcins in Alkali zu haben.

Freies Amidoorcine: 22 g salzsaures Amidoorcine, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$, wurden in 100 ccm Wasser gelöst,

die Lösung filtriert, mit Eiswasser gekühlt und mit einer wäßrigen Lauge, die 4 g Ätznatron in 20 ccm Wasser enthielt, versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das Amidoorcine in glänzenden Blättchen ab, die nach einer halben Stunde scharf abgesaugt und dann mehrmals mit kleinen Mengen gekühlten Wassers gewaschen wurden. Nachdem sie völlig getrocknet waren, wurden sie aus reinem Essigäther umkrystallisiert. Hierbei muß rasch gearbeitet und schnell nach der Ausscheidung abgesaugt werden, weil sonst Oxydation eintritt. Die Analyse stimmte auf Amidoorcine, das aus der wäßrigen Lösung gefällt und gewaschene Produkt ist bereits analysenrein.

I. 0.1678 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — II. 0.1342 g Sbst.: 0.2962 g CO₂, 0.08 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 735 mm).

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.4, H 6.5, N 10.2.

Gef. » I. 60.0, II. 60.2, » I. 6.82, II. 6.68, » 10.17.

Das Amidoorcine, CH₃.C₆H₂(OH)₂.NH₂, bildet weiße, silberglänzende Blättchen, die folgende Schmelzerscheinung zeigen. Beim Erhitzen beginnen die oben im Schmelzpunktsröhrchen haftenden Partikelchen, sich oberhalb 160° dunkel zu färben. Diese Dunkel-färbung teilt sich bei 180° der ganzen Masse mit, die sich dann bei 188—190° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. In Wasser, Eisessig und Alkohol ist das Amidoorcine bereits in der Kälte leicht löslich. Schwer lösen es Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von Essigäther, Methylalkohol und Aceton wird es in der Kälte mäßig leicht, in der Wärme leichter aufgenommen. Außer aus Essigäther, krystallisiert es auch aus Benzol, indessen kann man wegen der geringen Löslichkeit so nur geringe Mengen umkrystallisieren.

Die wäßrige und alkoholische Lösung des Amidoorcins oxydieren sich beim Stehen und beim Durchleiten von Luft zu Farbstoffen, deren Untersuchung noch aussteht.

Oxydation des freien Amido-orcins mit Chromsäure.

5 g Amidoorcine wurden in einer Mischung von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und zu einer Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 250 ccm Wasser zugegeben. Sofort wurde die tief dunkel gefärbte Mischung ausgeäthert, wobei der Äther ein Oxydationsprodukt mit gelber Farbe auszog. Nachdem noch einmal ausgeäthert war, wurde die gesamte ätherische Lösung abgehoben und mit entwässertem Glaubersalz geschüttelt. Als die getrocknete ätherische Lösung vorsichtig vom Äther befreit wurde, hinterblieb eine braungelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die einige gelbe Krystalle ausschied. Diese lösten sich in Wasser mit gelblicher, in Sodalösung mit oranger Farbe. Die bisher erhaltene Menge war so gering, daß eine auch nur oberflächliche Untersuchung unmöglich war.

Oxydation des salzsauren Amido-orcins mit Chromsäure
in wäßriger Lösung.

Je 6 g salzsaures Amidoorcine wurden in 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, in einen Scheidetrichter gegossen und mit Äther überschichtet. Dazu kam zunächst eine auf Zimmertemperatur gebrachte Mischung von 42 g konzentrierter Schwefelsäure mit 300 ccm Wasser und dann eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser. Es entstand eine tiefdunkle, rotbraune Flüssigkeit, die nun mit dem Äther einige Minuten tüchtig durchgeschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde sofort abgehoben und die gelbe, ätherische Lösung sofort durch ein trocknes Faltenfilter auf entwässertes Glaubersalz filtriert. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit noch zweimal mit Äther durchgeschüttelt war, gab sie fast kein Oxydationsprodukt an den Äther mehr ab, und nun wurden die ätherischen Lösungen durch Schütteln mit viel entwässertem Glaubersalz getrocknet. Es ist für die Isolierung des Oxydationsproduktes wichtig, daß man den Äther vorsichtig abdestilliert und das Oxydationsprodukt nicht zu lange der Hitze aussetzt. Zu dem Zweck wurde ein kleiner Erlenmeyer-Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung ging das Abflußrohr eines Tropftrichters, durch die andere ein gebogenes Rohr zum Kühler. Das Kölbchen wurde auf das Wasserbad gesetzt, die filtrierte, ätherische Lösung langsam einfließen gelassen und, wenn die Lösung fingerhoch im Kölbchen war, dafür gesorgt, daß ebenso viel ätherische Lösung zufließ, als Äther abdestillierte. Wenn alle ätherische Lösung in das Kölbchen gelangt ist, destilliert man den Äther so lange weiter ab, bis sich Krystalle auszuschcheiden beginnen. Nun wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich allmählich gelbe, körnige Krystalle abscheiden, die man nach einiger Zeit von der Lösung abtrennt. Aus 24 g Amidoorcinechlorhydrat entstehen etwa 1.5 g der gelben Krystalle, wenn alle Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. Trübt sich die ätherische Lösung nach dem Filtrieren vom Glaubersalz, so ist die Ausbeute meist gleich Null.

Die Mutterlauge von den Krystallen dickt beim Stehen zu einer sirupdicken Flüssigkeit ein.

Die gelben Krystalle zeigten nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol eine konstante Schmelzerscheinung und wurden dann analysiert. Die Substanz war stickstofffrei, aber chlorhaltig.

0.1837 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1787 g Sbst.: 0.1453 g AgCl.

C₇H₅O₃Cl. Ber. C 48.7, H 2.9, Cl 20.5.
Gef. » 48.72, 48.76, » 3.09, 3.12, » 20.2.

Die Substanz zeigte die Eigenschaften eines 2-Chlor-3-oxytoluchinons. Mehrmals aus Äther oder Benzol krystallisiert, gibt diese Verbindung intensiv gelbe, schön ausgebildete, kurze Krystalle, die oberhalb 160° zu sintern anfangen, bei 181—182° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Nach nur einmaligem Umkrystallisieren schmilzt das Produkt schon bei 164—167°. Eisessig,

Chloroform und Alkohol lösen den Körper bereits in der Kälte leicht auf. Ligroin löst selbst in der Wärme nur Spuren, Äther und Benzol nehmen in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheiden die Substanz beim Erkalten wieder ab. In Wasser lösen sich geringe Mengen des Körpers mit roter Farbe auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, auch nach Zusatz verdünnter Salpetersäure entsteht dieser Niederschlag. Ammoniak, Alkalien und Natriumacetat lösen den Körper mit hochroter Farbe auf. Beim Kochen der ätzalkalischen Lösungen verschwindet diese Farbe, dagegen sind die Lösungen in Ammoniak und Soda auch in der Wärme beständig. Säuert man diese Lösungen wieder an, so fällt die Substanz anscheinend unverändert wieder aus. In Wirklichkeit ist sie aber verändert. Von Lösungsmitteln wird sie nämlich jetzt wesentlich schwerer aufgenommen als vorher. Aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert, liefert sie gelbe Krystalle, die höher schmelzen als das Ausgangsmaterial. Bis 200° bleibt die Substanz nämlich völlig unverändert, dann beginnt sie sich allmählich dunkler zu färben. Bei nur einmal umkrystallisiertem Produkt wird die Dunkelfärbung bei ca. 220° so intensiv, daß man die weitere Schmelzerscheinung nicht mehr beobachten kann. Nach zweimaligem Umkrystallisieren verschob sich dieser Punkt auf ca. 240° . Dies Material wurde analysiert. Die Analysen lieferten zuerst schwankende Resultate, selbst als das Material eine Stunde auf $100\text{--}110^{\circ}$ erhitzt worden war. Es stellte sich heraus, daß hierbei das Lösungsmittel noch nicht vollkommen entfernt worden war. Erst nach dreistündigem Erhitzen auf 110° trat Gewichtskonstanz ein, und nun stimmten auch die Analysen unter einander überein:

0.1188 g Sbst.: 0.2123 g CO_2 , 0.0281 g H_2O . — 0.1309 g Sbst.: 0.2328 g CO_2 , 0.0300 g H_2O . — 0.141 g Sbst.: 0.1138 g AgCl .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 48.7, H 2.9, Cl 20.5.

Gef. » 48.74, 48.50, » 2.65, 2.57, » 19.96.

Es scheint somit ein Isomeres des Chlor-oxy-toluchinons vorzuliegen. Ob Isomerie oder Polymerie die Ursache der Verschiedenheit ist, ließ sich noch nicht feststellen. Mit beiden Verbindungen wurden in Äther unter gleichen Verhältnissen Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen. Dabei zeigte es sich, daß das erstbeschriebene Chlor-oxy-toluchinon mit Ätherdämpfen flüchtig ist, und daß sich somit die Siedemethode hier zur Bestimmung des Molekulargewichts nicht eignet.

Reduktion des Chlor-oxy-toluchinons zum Hydrochinon.

1.5 g Chloroxytoluchinon aus salzsaurem Amidoorcine wurden fein gepulvert, in etwa 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und so lange

schweflige Säure eingeleitet, bis der Geruch nach dieser auch beim Stehen über Nacht nicht mehr verschwand. Der ätherische Auszug der entstandenen Lösung wurde getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein graues Pulver, das auf Ton gestrichen und dann aus Chloroform umkrystallisiert wurde.

0.1602 g Sbst.: 0.2811 g CO_2 , 0.0584 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 48.14, H 4.01.

Gef. » 47.86, » 4.09.

Das 2-Chlor-1.3.4-trioxy-toluol bildet farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 137.5° schmelzen. In Alkohol, Äther, Eisessig und Essigäther ist es schon in der Kälte leicht löslich. Benzol und Chloroform lösen in der Kälte schwer, in der Hitze leichter, Ligroin in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer auf. Aus den drei letzteren Lösungsmitteln kommt der Körper beim Erkalten krystallisiert wieder zum Vorschein. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine farblose, mit Natronlauge eine grünliche Lösung. Diese letztere oxydiert sich rasch an der Luft und wird rötlich; ähnlich verhält sich die sodaalkalische Lösung. Fehlingsche Lösung wird sofort reduziert.

Monochlor-orcin. Auch bei gemäßigter Einwirkung von Chlor auf Orcin entstehen höher chlorierte Produkte. Amidoorcin läßt sich in wäßriger Lösung nicht in ein Diazoniumsalz verwandeln. Aus diesen Gründen ist ein Monochlororcin bisher unbekannt geblieben. Nun hat aber ein Schüler Salkowskis in Münster aus salzsaurem Amidoorcin durch Diazotieren in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit Diazooreinchlorid dargestellt. Er erhielt es als gelblich-weißes Pulver, das sich durch große Stabilität auszeichnet.

In der Konzentration der Amidoorcinlösung haben wir eine Änderung bei der Herstellung des Diazooreinchlorids vorgenommen, uns sonst aber genau an die gegebenen Vorschriften gehalten.

10.6 g einmal umkrystallisiertes Amidoorcin-chlorhydrat wurden in 50–60 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit 7.5 g frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Es entstand eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach etwa 1 Stunde fiel auf Zusatz von viel Äther ein hellgelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Aus 10.6 g salzsaurem Amidoorcin entstanden so 8.4 g Diazochlorid. In der üblichen Weise gelang es nun nicht, nach der Sandmeyerschen Reaktion die Diazogruppe mittels Kupferchlorür durch Chlor zu ersetzen. Neben halböligen Massen schieden sich bei dieser Reaktion rote Krystalle ab, die noch stark kupferhaltig waren. Sie scheinen das Kupferchlorür-Doppelsalz des Diazooreinchlorids, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, Cu_2Cl_2 , zu sein, wenigstens stimmte eine Stickstoffbestimmung jannähernd auf diese Formel: 0.21 g der roten Krystalle lieferten 2.5 ccm N bei 735 mm und 24° .

Versuche, das halbölige Einwirkungsprodukt von Kupferchlorür-lösung auf Diazoorcinchloridlösung durch Erhitzen im trocknen Zustande in Monochlororcin zu verwandeln, führten erst zum Ziel, als im Vakuum bei bestimmter Temperatur gearbeitet wurde.

Die gut getrocknete Masse wurde in einem kleinen Rundkolben mit langem weitem Halse (Kjeldahl-Kolben) bei einem Vakuum von 20—25 cm im Ölbad erhitzt. Die Krystalle schmolzen bei 80—90° zu einer dunklen, sich stark aufblähenden Masse. Bei 120—130° begannen größere Mengen einer weißen Substanz zu sublimieren. Man steigert die Temperatur, aber über 200° darf man nicht hinausgehen, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen. Am besten hält man die Temperatur bei 170—180°. Nach 4—5 Stunden ist die Sublimation zu Ende, und im Hals des Kolbens hat sich eine weiße Masse abgeschieden. Aus 26.5 g Diazoorcinchlorid waren so 14—15 g Sublimat entstanden, während am Boden eine dunkle Masse blieb. Das Sublimat wurde herausgekratzt und in einem anderen Kolben in gleicher Weise ein zweites Mal sublimiert.

Nun war das Zersetzungsprodukt bereits ziemlich rein. Um es vollkommen rein darzustellen, haben wir es aus Benzol umkrystallisiert. Das völlig reine Produkt zeigt folgende Schmelzerscheinung: Bei 115° gelindes Sintern, das über 125° stärker wird. Bei 138—139° findet völliges Schmelzen statt.

Die Analyse der stickstofffreien, chlorhaltigen Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1479 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — I. 0.1717 g Sbst.: 0.1572 g AgCl. — II. 0.2175 g Sbst.: 0.1986 g AgCl.

C₇H₇O₂Cl. Ber. C 53.00, H 4.42, Cl 22.4.

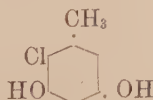
Gef. » 53.03, » 4.65, » I. 22.64, II. 22.6.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Essigäther (K = 26.8) ergab, daß dem Körper nur die monomolekulare Formel zukommen kann.

0.2148 g erhöht den Siedepunkt von 18.15 g Essigäther um 0.237°.

C₇H₇O₂Cl. Ber. m 158. Gef. m 134.

Nach diesen Resultaten muß das gesuchte Monochlor-orcin der Formel:



vorliegen. Es ist in Alkohol und Essigäther momentan löslich und auch kalter Eisessig löst es leicht. Chloroform nimmt in der Kälte eine mäßige Menge in der Wärme mehr auf. Wasser löst in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht, kaltes Benzol schwer,

warmes leichter auf. Aus Wasser, Benzol und Ligroin läßt sich Monochlororcin krystallisieren. Es gibt die Homofluorescein-Reaktion mit Chloroform und alkoholischem Kali. In alkalischer Lösung oxidiert es sich schwerer als Orcin. Hierbei entsteht ein Körper, über den später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Einwirkung von salpetriger Säure in alkalischer Lösung auf Monochlor-orcin. 4.8 g Monochlororcin werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, gut mit Eis gekühlt und eine gekühlte Lösung von 2.2 g Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol zugefügt. Sofort kamen zum Gemisch 3.6 g Amylnitrit. Als bald beginnt die Ausscheidung eines orangegelben Kaliumsalzes, dessen Menge sich vermehrt. Nach 3-stündigem Stehen wurde abgesaugt und das Produkt mit Alkohol-Äther, dann mit reinem Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wog das entstandene Produkt 4.5 g. Es ließ sich aus verdünntem Alkohol (9 Tle. absoluten Alkohol + 1 Tl. Wasser) umkrystallisieren und war dann rein. Die Kaliumbestimmung wies darauf hin, daß 1 Molekül salpetriger Säure mit 1 Molekül Monochlor-orcin reagiert hatte, und daß das Kaliumsalz des Nitroso-monochlor-orcins vorliegt.

0.3828 g Kaliumsalz: 0.1457 g K_2SO_4 .

$ClC_7H_5NO_3K$. Ber. K 13.33. Gef. K 17.08.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, schwer oder nicht löslich. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Metallsalzen farbige Niederschläge. Der mit Silbernitrat ist rotbraun und körnig, der mit Nickelsulfat rotbraun und körnig. Mit Kobaltsulfat entsteht ein dunkelrotbrauner, körniger Niederschlag usw.

Monochlor-nitroso-orcin (1-Methyl-2-nitroso-6-chlor-3,5-dioxy-benzol) wurde aus seinem Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Man löst das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser, filtriert, kühlt ab und säuert mit verdünnter Säure an. Es scheidet sich ein citronengelbes Pulver ab, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus 5.4 g Kaliumsalz entstanden 4 g freie Nitrosoverbindung. Sie ließ sich aus einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 9 Tln. Wasser umkrystallisieren. So entstanden gelbe Kryställchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen dunkler färbten, kurz vor dem Schmelzpunkt dunkelrot wurden und bei 159–160° schmolzen. Bei 165° trat unter Aufblähen Zersetzung ein.

I. 0.1206 g Sbst.: 0.1987 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — II. 0.1192 g Sbst.: 0.1946 g CO_2 , 0.0381 g H_2O . — 0.1649 g Sbst.: 10.7 ccm N. (18°, 743 mm).

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. C 44.8, H 3.2, N 7.47.
 Gef. » I. 44.93, II. 44.52, » I. 3.7, II. 3.6, » 7.34.

Das Monochlor-(*iso*-)nitroso-orcin ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther und heißem Eisessig. Chloroform löst in der Kälte mäßig, in der Hitze leichter auf. In Benzol, Xylol und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich. Aus Benzol krystallisieren die geringen aufgenommenen Mengen beim Erkalten wieder aus. Wasser löst in der Kälte wenig, in der Wärme mehr auf, die Lösungen röten Lackmus, die Verbindung selbst zersetzt Sodalösung schon in der Kälte.

Wird die Verbindung mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf freier Flamme gelinde erhitzt, so tritt eine Farbenvertiefung ein. Beim Verdünnen und Zusetzen von Alkali entsteht eine tief rote Lösung, die beim Schütteln von der Glaswand bläulich abläuft. Beim starken Verdünnen bildet sich eine stark fluorescierende Lösung, die einer alkalischen Eosinlösung ähnlich ist.

Reduktion des Chlor-nitroso-orcins. Als das Chlornitrosoorcin in der üblichen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert wurde, ergab es sich, daß gleichzeitig mit der Reduktion der Nitrosogruppe eine Eliminierung des Chlors aus dem Kern stattfand. Daher reduzierten wir nur mit Zinnchlorür und bei niedriger Temperatur. Folgende Vorschrift gab gute Resultate: 1.2 g Chlornitrosoorcin wurden in 5 ccm absolutem Alkohol unter Erhitzen und Wiederabkühlen gelöst. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 15 g krystallisiertem Zinnchlorür in 40 ccm absolutem Alkohol in 3—4 Portionen unter Eiskühlung eingetragen. Es findet allmählich Reduktion statt, und die Reaktionsflüssigkeit ist am anderen Tag schmutzig-braungelb. Nun wurde der Alkohol im Vakuum bei 30—40° völlig abdestilliert, die Masse in Wasser gelöst, 5 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben und das Zinn bei mäßiger Wärme mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Zinnniederschlags wurde das Filtrat im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff eingedampft, wobei die farblose Flüssigkeit sich orangegelb färbte. Aus der stark eingeeengten Lösung schied sich ein nadelförmiges Chlorhydrat ab, das abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das salzsaure 6-Chlor-4-amido-orcin bildet feine, weiße Nadelchen, die sich in wäßriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht oxydieren.

Oxydation des 6-Chlor-amido-orcins zum Chinon. Je 0.63 g Chlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, in einen Schütteltrichter gegeben, schwach alkalisch gemacht und sofort wieder mit Schwefelsäure neutralisiert. Dann kamen 2.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure in 30 ccm Wasser gelöst hinzu und die Flüssigkeit wurde mit Äther überschichtet. Als nun eine Lösung von 1.5 g Kaliumbichromat in 20 ccm Wasser zugegeben

wurde, entstand sofort eine Dunkelfärbung. und nach dem Schütteln färbte sich der Äther dunkelgelb. Nachdem dreimal ausgeäthert war, wurde die ätherische Flüssigkeit getrocknet und fast ganz abdestilliert. Dabei hinterblieben rubinrot gefärbte Krystalle, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper konstant bei 165—166° unter Zersetzung. Die Analyse stimmte aus Chlor-oxy-toluchinon:

0.1046 g Sbst.: 0.1871 g CO₂, 0.0311 g H₂O.

C₇H₅O₃Cl. Ber. C 48.7, H 2.9.

Gef. » 48.78, » 3.3.

Wie im Schmelzpunkt, so unterscheidet sich dies 6-Chlor-3-oxy-toluchinon auch in seinen sonstigen Eigenschaften wesentlich von dem Chlor-oxy-toluchinon aus salzsaurem Amidoorcine. Es ist viel dunkler in der Eigenfarbe und der Farbe seiner alkalischen Lösungen. Es ist nicht identisch, sondern isomer mit Chloroxytoluchinon aus Amidoorcinechlorhydrat.

40. C. Mannich und R. Kuphal: Zur Kenntnis der Chloride von Aminosäuren.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1912.)

Die Chloride der Aminosäuren, deren Entdeckung E. Fischer zu verdanken ist¹⁾, sind bisher im wesentlichen nur zum Aufbau polypeptidartiger Verbindungen benutzt worden. Man hat daher im allgemeinen nur solche Aminosäuren in die salzsauren Salze ihrer Chloride übergeführt, die als Eiweiß-Spaltstücke bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, die salzsauren Salze der Chloride des Benzyl-glycins und ähnlicher Aminosäuren für eine Isochinolin-Synthese zu verwenden, in der Hoffnung, im Sinne folgenden Schemas einen Ringschluß bewirken zu können:



Es stellte sich indessen heraus, daß der Reaktionsverlauf ein ganz anderer war.

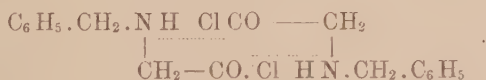
Von Aminosäuren wurden zunächst Benzyl-glycin und 3.4-Methylendioxy-benzyl-glycin in Betracht gezogen. Das letztere

¹⁾ B. 38, 2914 [1905].

wurde aus zwei Gründen gewählt. Einmal hätte, wenn Ringschluß zum Isochinolinkern eintrat, das Reaktionsprodukt in naher Beziehung zum Hydrastinin gestanden. Andererseits ist bekannt, daß die Einführung von Säurechloriden in den Benzolkern nach Friedel-Crafts besonders glatt bei Phenoläthern vor sich geht.

Die Verwandlung der beiden genannten Aminosäuren in die salzsauren Salze ihrer Chloride gelingt recht gut: die Produkte sind auch ziemlich haltbar. Schon einige Vorversuche zeigten, daß das salzsaure Benzyl-glycylchlorid ohne Zusatz von Aluminiumchlorid leicht Salzsäure abgab. Am besten gelang die Reaktion, wenn man das Chlorid in einem indifferenten Lösungsmittel — Nitrobenzol — erwärmte. Es entwich reichlich Chlorwasserstoff, und beim Erkalten krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Die Analyse führte zur einfachsten Formel C_9H_9ON , wie bei Austritt von Salzsäure unter Ringschluß zu erwarten gewesen wäre. Indessen fehlten dem Körper alle basischen Eigenschaften, was mit einem Isochinolinderivat schwer zu vereinigen war. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab weiter, daß die Formel in $C_{18}H_{18}O_2N_2$ verdoppelt werden mußte.

Diese Tatsachen ließen die Entstehung eines Isochinolinderivats als ausgeschlossen erscheinen. Eine befriedigende Erklärung für den Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn man annimmt, daß zwei Moleküle des Säurechlorids unter Diketo-piperazin-Bildung mit einander reagiert haben:



In der Tat stimmt der Körper in seinen Eigenschaften mit der Beschreibung überein, die Mason und Winder¹⁾ von dem durch längeres Erhitzen von Benzyl-glycinester erhaltenen Dibenzyl- α, γ -diketo-piperazin geben.

Denselben Verlauf nimmt die Reaktion beim salzsauren Salz des 3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycylchlorids. Beim Erhitzen in Nitrobenzol erhält man in annähernd theoretischer Ausbeute das entsprechende Diketo-piperazin.

Bei Aminosäurechloriden mit tertiär gebundenem Stickstoff, z. B. dem Benzyl-methyl-glycylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, ist Diketo-piperazin-Bildung naturgemäß nicht möglich. Es bestand daher die Aussicht, dieses Chlorid zu einem Isochinolinderivat zusammenzuschließen.

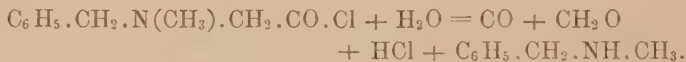
¹⁾ Soc. 65, 190 [1894].

Durch bloßes Erhitzen des Benzyl-methyl-glycylchlorids in einem indifferenten Lösungsmittel waren faßbare Reaktionsprodukte nicht zu gewinnen. Beim Versetzen mit Aluminiumchlorid trat zwar Salzsäure-Abspaltung ein, aber Ringschluß fand dabei nicht statt. Vielmehr vollzog sich dabei ein eigenartiger Abbau. Es wurden als Spaltstücke Kohlenoxyd, Formaldehyd und Benzyl-methyl-glycin erhalten, daneben entstand in reichlicher Menge eine Base $C_{17}H_{22}N_2$, deren Konstitution zu



aufgeklärt werden konnte. Denn sie ließ sich in Formaldehyd und Benzyl-methyl-amin spalten und auch aus diesen Komponenten synthetisch wieder aufbauen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man das Auftreten der Base $C_{17}H_{22}N_2$ bei der Zersetzung des Benzyl-methyl-glycylchlorids durch $AlCl_3$ einem sekundären Prozesse zuschreibt, der Wiedervereinigung der primären Spaltstücke Benzyl-methyl-amin und Formaldehyd.

Als Resultat ergibt sich somit, daß das Benzyl-methyl-glycylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in der Weise abgebaut wird, daß das eine Kohlenstoffatom des Glycinrestes als Kohlenoxyd, das andere, bei der Zersetzung mit Wasser, als Formaldehyd abgegeben wird, so daß Benzyl-methyl-amin übrig bleibt. Schematisch läßt sich der Abbau durch folgende Gleichung wiedergeben:



Experimenteller Teil¹⁾.

Benzyl-glycinester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Man mischt 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. Chloressigester und kühlt sofort stark. Nach mehrstündigem Stehen extrahiert man den weichen Krystallbrei mit Äther, wobei salzsaures Benzylamin zurückbleibt und der entstandene Ester in Lösung geht. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp.₁₈ 153—154°.

Als Nebenprodukt erhält man bei der Destillation in wechselnder Menge einen krystallisierenden Körper, der Reaktion auf Chlorion gibt. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 238—239°. Die Analyse führt zur Formel

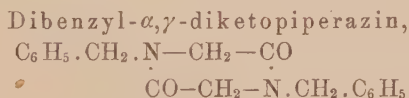
¹⁾ Ausführlichere Angaben sind in der Dissertation von R. Kuphal, Berlin 1911, enthalten.

$C_{16}H_{18}ON_2 \cdot HCl$. Der Körper dürfte das salzsaure Salz der Base $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ sein, die durch Einwirkung von 2 Mol. Benzylamin auf 1 Mol. Chloressigester entstanden ist.

Benzyl-glycin entsteht leicht durch Abdampfen des Esters mit 38-prozentiger Salzsäure. Schmelzpunkt des salzsauren Salzes 214—215°, der freien Aminosäure 198—199°, in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁾.

Salzsaures Benzyl-glycylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl \cdot HCl$. 4 g scharf getrocknetes und staubfein zerriebenes Benzyl-glycin wurden mit 40 g frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen und unter Kühlung mit 4 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid in zwei Portionen versetzt. Nach 7 Stunden langem Schütteln war die Flüssigkeit ganz mit feinen, weißen Nadeln durchsetzt. Diese wurden abgesaugt, mit Acetylchlorid und Petroläther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 3.6 g. Mit Wasser wurde salzsaures Benzylglycin zurückgebildet. Das Chlorid enthielt nur Spuren Phosphor.

0.2034 g Sbst.: 17.8 ccm n_{10}^D -AgNO₃. — 0.1840 g 16.7 ccm n_{10}^D -AgNO₃.
 $C_9H_{11}ONCl_2$. Ber. Cl 32.23. Gef. Cl 31.02, 32, 18.



2 g salzsaures Benzyl-glycylchlorid wurden mit 8 g Nitrobenzol gekocht, solange noch Salzsäure entwich (etwa 10 Min.). Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt zum größten Teile aus, der Rest wurde durch 30 ccm Äther ausgefällt. Ausbeute 1.3 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden weiße Nadeln vom Schmp. 172—173° erhalten. Der Körper ist in konzentrierter Salzsäure löslich, beim Verdünnen mit Wasser fällt er wieder aus.

0.1784 g Sbst.: 0.4792 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 12 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 73.42, H 6.16, N 9.52.
 Gef. » 73.26, » 6.40, » 9.57.

0.1854 g Sbst.: 10 g Benzol, 0.187° Siedepunktserhöhung. — 0.3322 g Sbst.: 0.311°. — 0.4480 g Sbst.: 0.412°.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. Mol.-Gew. 294.2. Gef. 264.7, 285.2, 290.3.

Dieses hochmolekulare Diketopiperazin setzt seiner hydrolytischen Aufspaltung zur Aminosäure großen Widerstand entgegen. Durch

¹⁾ Soc. 65, 187 [1894].

Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird es nicht aufgespalten, und auch mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge [auf 120° widersteht es.

3,4-Methylenedioxy-benzylamin, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man 50 g Piperonaloxim in 200 g Alkohol löst und bei 50—70° mit 1 kg 5-prozentigem Natriumamalgam reduziert, wobei durch Zusatz von 50-prozentiger Essigsäure die Reaktion stets sauer zu erhalten ist. Nach beendeter Reduktion wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und aus der filtrierten Flüssigkeit durch Zusatz von festem Kaliumhydroxyd die Base als Öl gefällt. Sdp₁₃. 138—139°. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft ein festes Carbonat liefert. Ausbeute 43 g.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, Schmelzpunkt unscharf 227°.

0.1662 g Sbst.: 0.3124 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 9.6 ccm N (12°, 757 mm). — 0.1983 g Sbst.: 10.3 ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}, \text{HCl}$. Ber. C 51.20, H 5.37, N 7.47, Cl 18.91.

Gef. » 51.23, » 5.26, » 7.61, » 18.84.

Die nach Schotten-Baumann leicht darstellbare Benzoylverbindung krystallisiert in feinen, weißen Nadeln und schmilzt bei 117—118° (analysiert).

Das beim Schütteln mit Chloracetylchlorid und Sodalösung entstehende Chloracetylderivat bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 107—108° (analysiert).

3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycinester,



Man mischt 2 Mol. Methylenedioxy-benzylamin mit einem Mol. Chloressigester und kühlt stark. Nach einigen Stunden extrahiert man das Reaktionsprodukt mit Äther und leitet in die ätherische Lösung Salzsäure, worauf das Hydrochlorid des Aminosäureesters krystallinisch ausfällt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform und krystallisiert aus Essigester in weißen Nadeln vom Schmp. 157—158°.

0.1784 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.2162 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 758.5 mm). — 0.1910 g Sbst.: 7 ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl}$. Ber. C 52.63, H 5.89, N 5.12, Cl 12.96.

Gef. » 52.44, » 6.13, » 5.22, » 12.99.

3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycin, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$, erhält man durch halbstündiges Kochen des salzsauren Salzes des vorstehend beschriebenen Esters mit der doppelt molekularen Menge Kaliumhydroxyd. Zunächst scheidet sich ein farbloses

Öl ab (offenbar der freie Glycinester), das allmählich völlig in Lösung geht. Die Lösung wird mit Salzsäure genau neutralisiert und etwas eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Aminosäure fast vollständig ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt sie bei 206—207° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1608 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.2114 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 774 mm).

C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 57.39, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 57.38, » 5.52, » 6.80.

Salzsaures 3.4-Methylenedioxy-benzyl-glycylchlorid, CH₂O₂:C₆H₃.CH₂.NH.CH₂.CO.Cl, HCl, wurde aus 3 g Aminosäure, 60 g Acetylchlorid und 4.5 g Phosphorpentachlorid in derselben Weise dargestellt wie das Benzyl-glycylchlorid, dem es in Eigenschaften und Verhalten ähnlich ist.

0.2312 g Sbst.: 17 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.1814 g Sbst.: 13.6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₀H₁₁O₃NCl₂. Ber. Cl 26.86. Gef. Cl 26.07, 26.58.

Di-[3.4-methylenedioxy-benzyl]- α , γ -diketo-piperazin,

CH₂O₂:C₆H₃.CH₂.N—CH₂.CO

CO.CH₂.N.CH₂.C₆H₃:O₂CH₂.

Der Körper entsteht beim Kochen des vorstehend beschriebenen Aminosäurechlorids mit der 4-fachen Menge Nitrobenzol. Das beim Erkalten ausfallende Produkt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Es wurde daher aus Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und dabei in weißen Nadeln vom Schmp. 234—235° erhalten. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1688 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 776 mm).

C₂₀H₁₈O₆N₂. Ber. C 62.80, H 4.75, N 7.33.

Gef. » 62.88, » 4.93, » 7.35.

Benzyl-methyl-glycinester, C₆H₅.CH₂.N(CH₃).CH₂.CO₂C₂H₅, wurde aus Benzylmethylamin und Chloressigester in derselben Weise dargestellt wie der Benzyl-glycinester. Der Körper bildet ein weißes, aromatisch riechendes Öl vom Sdp₁₃. 138°.

0.2640 g Sbst.: 0.6700 g CO₂, 0.1994 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 762 mm).

C₁₂H₁₇O₂N. Ber. C 69.52, H 8.27, N 6.76.

Gef. » 69.22, » 8.27, » 6.96.

Das salzsaure Salz konnte nur als Sirup erhalten werden. Das orangefarbene Platinsalz bildet derbe Krystalle vom Schmp. 148—149°, das gelbe Pikrat kurze, derbe Nadeln vom Schmp. 122—123°.

Benzyl-methyl-glycin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht als salzsaures Salz durch Eindampfen des Esters mit viel konzentrierter Salzsäure. Zur Gewinnung der freien Aminosäure löst man das Salz heiß in Alkohol, neutralisiert genau mit heißer alkoholischer Kalilauge, saugt das ausgefallene Chlorkalium ab und dampft zur Trockne. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Aminosäure in derben, harten Krystallen, die bei 189—190° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

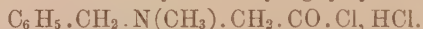
0.1574 g Sbst.: 0.3858 g CO_2 , 0.1058 g H_2O . — 0.1782 g Sbst.: 11.8 ccm N (13°, 752 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67.00, H 7.31, N 7.82.

Gef. » 66.85, » 7.52, » 7.82.

Das aus Alkohol krystallisierte salzsaure Salz sintert bei 174° und schmilzt bei 180—181°.

Salzsaures Benzyl-methyl-glycylchlorid,



Übergießt man 4 g Benzyl-methyl-glycin mit 20 g Acetylchlorid und trägt 6 g Phosphorpentachlorid ein, so geht fast alles in Lösung. Erst bei längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich das salzsaure Salz des Aminosäurechlorides ab. Es wurde abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem Acetylchlorid, dann mit einer Mischung von Acetylchlorid und Petroläther, schließlich mit trockenem Petroläther gewaschen. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Petroläther eine zweite, weniger reine Krystallisation ab. Gesamtausbeute 4 g salzsaures Chlorid. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1430 g Sbst.: 11.3 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.2544 g Sbst.: 21.8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_{10}H_{13}O_2NCl_2$. Ber. Cl 30.30. Gef. Cl 28.01, 30.38.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf salzsaures Benzyl-methyl-glycylchlorid.

In einem mit Gas-Zuleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Kolben wurden 40 g Benzol mit 10 g salzsaurem Benzyl-methyl-glycylchlorid verrührt. Nachdem die Luft durch Kohlensäure aus dem Kolben verdrängt war, fügte man 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu, worauf sich das Säurechlorid sofort verflüssigte. Es bildeten sich zwei Schichten, eine obere farblose und eine untere gelblich gefärbte.

Aus der unteren Schicht entwichen fortwährend Gasblasen. Zur Unterstützung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Gasentwicklung sehr lebhaft wurde. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden war die Reaktion beendet. Während der ganzen Zeit wurde ein schwacher Kohlensäurestrom durch den Apparat geschickt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Das Gas, von dem über 500 ccm gesammelt wurden, erwies sich als Kohlenoxyd. Es verbrannte unter Bildung von Kohlensäure und schwärzte verdünnte Palladiumchlorürlösung. Außerdem gab eine mit dem Gas geschüttelte, sehr verdünnte Blutlösung mit aller Schärfe das Spektrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins. Neben dem Kohlenoxyd entwickelte sich reichlich Chlorwasserstoff.

Von dem flüssigen Reaktionsprodukt wurde zunächst die obere Benzolschicht möglichst vollständig abgegossen; sie hinterließ beim Abdampfen nur Spuren eines krystallinischen Rückstandes. Die untere, ölige Schicht wurde unter Eiskühlung mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nahm fast nichts auf. Nun wurde mit 40 ccm 33-prozentiger Kalilauge übersättigt, wobei sich ein Öl ausschied, das mit Äther aufgenommen wurde. In der wäßrigen Flüssigkeit ließ sich bei sofortiger Prüfung Formaldehyd nachweisen. Das Öl lieferte bei der Destillation bei 8 mm zunächst eine Fraktion vom Sdp. 70—100°, die sich als Benzyl-methylamin erwies. Dann folgte eine zweite, weit größere Fraktion (4 g) vom Sdps. 172—175°. Sie bildete ein schwach gelbliches Öl, dessen Analyse zur Formel $C_{17}H_{22}N_2$ führte:

0.1694 g Sbst.: 0.4980 g CO_2 , 0.1318 g H_2O . — 0.1716 g Sbst.: 15.8 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. C 80.25, H 8.72, N 11.02.

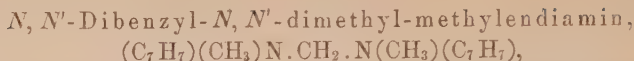
Gef. » 80.18, » 8.70, » 11.09.

Der Körper löste sich in verdünnter Salzsäure nur allmählich auf. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung entwickelte sich Formaldehyd-Geruch, beim Destillieren mit Salzsäure enthielt das Destillat Formaldehyd, der durch die folgenden Farbreaktionen nachgewiesen werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Morphin Violett-färbung, mit konzentrierter Schwefelsäure und Phloroglucin Blutrot-färbung, mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure Rosenrot-färbung. Wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, so bestand der Rückstand aus salzsaurem Benzyl-methylamin vom Schmp. 173—174°.

Der Körper $C_{17}H_{22}N_2$ zerfällt demnach mit Säuren nach der Gleichung:



Es ist auch gelungen, denselben Körper, das



aus Formaldehyd und Benzyl-methylamin synthetisch herzustellen. Wenn man eine wäßrige Lösung von salzsaurem Benzyl-methylamin mit Formaldehydlösung einige Stunden stehen läßt und dann alkalisch macht, so enthält das ausfallende Öl neben Benzyl-methylamin in beträchtlicher Menge einen Körper $C_{17}H_{22}N_2$, der mit dem oben beschriebenen identisch ist. Insbesondere liefert er beim Eindampfen mit Salzsäure Formaldehyd und salzsaures Benzyl-methylamin.

41. A. Wohl und B. Mylo: Über den Weinsäure-dialdehyd.

[Mitteilung a. d. Organisch-chemischen Labor. d. Techn. Hochschule Danzig]
(Eingegangen am 18. Januar 1912; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar
von Hrn. A. Wohl.)

Die Kohlehydrate sind Oxyaldehyde oder Oxyketone oder dazu gehörige Acetale, und dieser Umstand verleiht auch den niederen Gliedern der Oxyaldehyd-Gruppe in der Fettreihe als einfachsten Formen der Aldehydzucker ein gewisses Sonder-Interesse. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der eine von uns seit einer Reihe von Jahren sich bemüht, die hier vorhandenen Lücken auszufüllen. Da der Abbau der Zuckerarten sowohl bei Anwendung der eigenen ältesten Methode¹⁾, wie nach den später neu gefundenen Arbeitsweisen²⁾ bisher versagt hat, sobald es sich darum handelte, von der C_4 -Reihe in die C_5 -Reihe überzugehen³⁾, so mußte der Weg des Aufbaues eingeschlagen werden. Es sind dann nach wesentlich gleichartigen Methoden der Glycerinaldehyd⁴⁾, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, und der Methyl-glycerinaldehyd⁵⁾, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, nach einem anderen Verfahren der Amido-milchsäurealdehyd⁶⁾, $CH_2(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, und endlich der Milchsäurealdehyd⁷⁾, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$, synthetisch erhalten worden. Als nächster Schritt zur Vervollständigung des Gebietes bot sich die Aufgabe, einen Oxydialdehyd, vor

¹⁾ B. **26**, 730 [1893]; **30**, 3101 [1897]; **32**, 3666 [1899] usw.

²⁾ O. Ruff, **31**, 1573 [1898]; **32**, 550 [1899]; **32**, 3672 [1899]. C. Neuberg, Bio. Z. **7**, 527 [1908].

³⁾ B. **32**, 3669 [1899]; **34**, 1865 [1901].

⁴⁾ B. **31**, 1796, 2394 [1898]; **33**, 3095 [1900].

⁵⁾ B. **35**, 1904 [1902]. ⁶⁾ B. **40**, 92 [1907]. ⁷⁾ B. **41**, 3599 [1908].

allem also den oft gesuchten¹⁾ Doppelaldehyd der Weinsäure, $\text{ClHO}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CHO}$, herzustellen. Die Schwierigkeit der Synthese liegt darin, daß die meisten üblichen Arbeitsweisen von vornherein ausgeschlossen erscheinen. Oxyaldehyde sind gegen Alkalien und Säuren höchst empfindlich und ihre gegen Alkali unempfindlichen Acetale tauschen wiederum substituierte Gruppen außerordentlich schwer aus.

Andererseits verbietet die große Empfindlichkeit der Acetale gegen Säuren alle Oxydations-, Reduktions- und Austauschverfahren in saurer Lösung. Wir haben dann auch, ähnlich wie bei den früheren Versuchen des einen von uns, die zum Milchsäurealdehyd führten, in mehr als 2-jähriger Arbeit eine sehr große Anzahl vergeblicher synthetischer Versuche angestellt, ehe die Lösung der Aufgabe gelang.

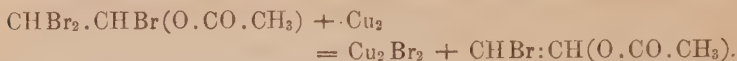
Im Folgenden sei zunächst eine kurze Übersicht der hauptsächlich verfolgten Arbeitswege gegeben, die zum Aufbau des Weinsäurealdehydes führen sollten. Natürlich konnten die geprüften Reaktionsmöglichkeiten nicht in allen Fällen bis zur erschöpfenden Klärstellung ihres Verlaufes verfolgt werden, sondern die Versuche wurden abgebrochen, sobald die Ergebnisse eine synthetische Verwendbarkeit auszuschließen schienen.

Zuerst war daran gedacht worden, Derivate des Dichlor- oder Dibromaldehydes durch Halogenentziehung, insbesondere mittels fein verteilten Kupfers aus Kupferwasserstoff oder anderer Metalle in geeignete Derivate der C_4 -Reihe überzuführen. Da dies an den Acetalen weder direkt noch unter Ersatz des Halogens durch Schwefel gelang, wurde ebenso erfolglos versucht, das Halogen durch Acetatgruppen oder den Hydrazinrest zu ersetzen; auch die freien Dihalogenaldehyde werden z. B. von molekularem Silber nur bei hohen Temperaturen und unvollständig angegriffen. Leichter wirken Metalle, z. B. Kupfer, auf freie Halogen-thioaldehyde ein, wobei neben dunklen, hochsiedenden Substanzen, vermutlich Polymerisationsprodukten des Acetylens, Schwefelkupfer und Schwefelhalogenür entstehen.

Da sich Säurebromide an Aldehyde anlagern, so wurde dann versucht, das Additionsprodukt aus Dibromaldehyd und Acetyl bromid mit Kupfer zu behandeln, in der Hoffnung, daß die verschiedenartig gebundenen Bromatome verschieden leicht herausgenommen werden könnten. Die Reaktion verlief aber in anderem

¹⁾ Vergl. dazu B. 34, 1498, 2796 [1901]; 39, 3676 [1906]; Bio. Z. 7, 527 [1908].

Sinne, nämlich unter Fortnahme je eines Halogens an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen und Bildung von Bromvinyl-acetat:



Über diese von Hrn. Dr. Mylo an anderen Halogenaldehyden weiter verfolgte Beobachtung wird dieser in nächster Zeit berichten.

Als ein besonders milde wirkendes Methoxylierungsmittel für den Dibromaldehyd sollte Magnesiummethylat versucht werden, es trat aber auch dabei Kondensation ein und dann Spaltung des aldehydischen Kondensationsproduktes in Alkohol und Säure; der alkoholische Anteil ließ sich in Form eines Tribrom-oxyketons der Butanreihe, $\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ oder $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, isolieren.

Allen diesen Versuchen lag der Gedanke zugrunde, unsymmetrisch substituierte Derivate des Glyoxals zu gewinnen, die dann durch Halogenentziehung an nur einem Kohlenstoffatom oder kondensierende (Pinakon-) Reduktion usw. zu Butanverbindungen verknüpft werden sollten. Für den letztgenannten Weg erschien besonders das Halbacetal des Glyoxals, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CHO}$, geeignet; leider ist es nicht bekannt¹⁾, und ein Versuch, es durch neutrale Oxydation (Wasserstoffabspaltung²⁾) aus Glykolaldehyd-acetal, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, herzustellen, lieferte als Hauptsplaltungsprodukt Alkohol. Das Tetraacetat des Glyoxals, $(\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)_2$, wäre vielleicht bei gelinder Wasserstoffzuführung halbseitig reduzierbar; die Verbindung entstand aber weder aus polymerem Glyoxal, noch aus der Bisulfitverbindung. Im letzteren Falle wurde mit Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas das symmetrische Dichlor-glykoldiacetat, $(\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{O}) \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}(\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)^3$ erhalten.

Eine zweite Reihe von Versuchen nahm ihren Ausgang von dem Diäthoxy-essigester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$. Higley⁴⁾ hat gezeigt, daß beim Essigester mittels Natrium in indifferenten Lösungsmitteln unter Umständen ein Zusammentritt zweier Estermolekeln, nach Art der Pinakon-Kupplung der Ketone, herbeigeführt werden kann. In der Tat läßt sich eine solche Kondensation auch am Diäthoxyessigsäureester erzielen, aber der Vorgang lieferte trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nur annähernd 20% Ausbeute an einem Rohprodukt, das zwar ohne Zweifel das gesuchte Oxy-keton-dialdehydacetal, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, enthielt, aber nicht völlig rein war und auch durch

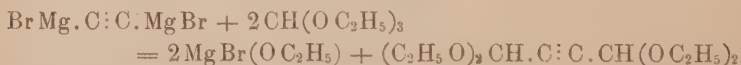
¹⁾ B. 36, 1935 [1903]. ²⁾ Vergl. Bouveault, Bl. [4] 3, 119.

³⁾ Vergl. Prudhomme, J. 1870, 438. ⁴⁾ Am. 37, 293 [1907].

indifferenten Medium zu oxydieren, überwunden war, und zwar durch Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf die Quecksilberverbindung des Dihydrazides, zeigte sich, daß schon beim Erhitzen der entstandenen Azoverbindung in Alkohol statt einer Stickstoffabspaltung eine Sprengung der Kohlenstoffkette eintrat unter Bildung von Orthoameisensäure-triäthylester.

Aus diesen und anderen, hier übergangenen Erfahrungen ergab sich der Schluß, daß der symmetrischen Verknüpfung zweier acetalisierter Radikale der C_2 -Reihe zu Butan-dialdehyden allzu große Schwierigkeiten entgegenstünden, und es wurde nun der Weg eingeschlagen, zwei acetalisierte Radikale der C_1 -Reihe mit einer Verbindung der C_2 -Reihe zu verknüpfen. Hier führte der erste Versuch zum gewünschten Ziele. Durch neuere Arbeiten ist bekannt geworden, daß man aus den Salzen der substituierten Acetylderivate unter Einwirkung von Orthoameisensäure-ester Acetale von Acetylen-aldehyden herstellen¹⁾ kann; so ist von Viguier²⁾ aus $CH_3.C \equiv C.MgJ$ der Tetrolaldehyd, $CH_3.C \equiv C.CH.O$, gewonnen worden.

Danach konnte ein Disalz des Acetylens selbst unmittelbar das Doppelacetal des Dialdehydes der Acetylen-dicarbonsäure, $(C_2H_5O)_2CH.C \equiv C.CH(O C_2H_5)_2$, liefern. Der Versuch ist in der Tat, wie wir fanden, gelegentlich einer Untersuchung über das Acetylenmagnesiumbromid schon vor einigen Jahren von Jotsitch und Mitarbeitern³⁾ mit Erfolg angestellt worden, aber außer dem unten zitierten kurzen Bericht in der Chemiker-Zeitung über die Sitzung der Russischen Chemischen Gesellschaft, in der die Arbeit vorgetragen wurde, ist nichts darüber in die Literatur gelangt. Wir gingen auch vom Brommagnesiumdoppelsalz des Acetylens, $BrMg.C \equiv C.MgBr$, aus, das nach Jotsitch⁴⁾ aus Äthylmagnesiumbromid und Acetylen gewonnen wird, und erhielten nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten nach der Gleichung



das Doppelacetal des Acetylendialdehyds in einer Ausbeute von etwa 30—40%. Die Verbindung erwies sich in höchstem Maße säureempfindlich, und da sich aus den Spaltungsprodukten, vielleicht unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, Säuren bilden, schreitet beim Aufbewahren die Zersetzung, an dem wachsenden Reduktionsvermögen gegen Silberlösung erkennbar, weiter fort. Es gelingt aber durch

¹⁾ Bodroux, C. r. 138, 92 [1904]. ²⁾ C. r. 152, 1490 [1911].

³⁾ Ch. Z. 31, 979 [1907]. ⁴⁾ Bl. [3] 28, 922 [1902].

einen schon beim Acetal des Methylglyoxals¹⁾ angewendeten Kunstgriff — Zugabe einer sehr kleinen Menge Piperidin —, die Verbindung haltbar zu machen. Die leichte Zersetzlichkeit der Substanz ist vielleicht die Ursache, daß über ihre weitere Untersuchung nichts bekannt geworden ist.

Die Richtung auf das verfolgte Ziel war gegeben, wenn es gelang, dieses Doppelacetal des Acetylendialdehyds stufenweise zu reduzieren. Wir benutzten als Wasserstoffüberträger Palladium nach Paal-Skita, mußten das Verfahren aber der Bedingung anpassen, in ziemlich stark alkoholischer und neutraler Lösung zu arbeiten. Paal verwendet alkalische Flüssigkeiten, die aber durch Alkohol gefällt werden, Skita ein saures Medium. Indem wir das nach Skita mit Gummi arabicum hergestellte Palladiumreagens sorgfältig neutralisierten und durch vorherige Dialyse von Salz befreiten, konnten wir verhindern, daß bei Zugabe der alkoholischen Lösung der Substanz Ausflockung eintrat. In dieser Form dürfte sich das Verfahren für Reduktion in neutraler Lösung allgemein empfehlen.

Die von der Theorie nahegelegte Erwartung, daß die Reduktion bei der ersten Additionsstufe stehen bleiben würde, hat sich durchaus bestätigt. Es wird mit wesentlich größerer Reaktionsgeschwindigkeit die für 2 Atome berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen und glatt das Doppelacetal des einfach ungesättigten Dialdehyds, wie die weiteren Ergebnisse zeigen, wohl des Maleindialdehyds,



gebildet.

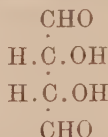
Damit war der weitere Weg auf Grund der früher am Acroleinacetal gewonnenen Erfahrungen gegeben. Oxydation mit Permanganat in wäßriger Lösung lieferte das Doppelacetal des Weinsäuredialdehyds, $(C_2H_5O)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, und dieses Doppelacetal gab bei vorsichtiger hydrolytischer Spaltung mit sehr verdünnten Säuren den gesuchten freien Weinsäuredialdehyd, $CHO.CH(OH).CH(OH).CHO$.

Die Zugehörigkeit der Substanz zu den Zuckerarten äußert sich nicht nur im Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, sondern auch in einem schwach süßen Geschmack der bei der Hydrolyse erhaltenen Lösung. Wird diese Lösung nach Entfernung der Säure konzentriert und längere Zeit in der Kälte belassen, so krystallisiert ein sicherlich wohl höher molekulares, in Wasser schwer lösliches Produkt aus, das die Zusammensetzung des Aldehyds besitzt. Die fast völlige Unlöslichkeit ließ eine Molekulargewichtsbestimmung erst zu, nachdem der

¹⁾ B. 41, 3617 [1908].

Körper durch gelindes Erwärmen wieder in wäßrige Lösung gebracht war, und dann wurde der für das einfache Molekül berechnete Wert gefunden. Dieser änderte sich auch nicht, wenn die Lösung für sich oder mit größeren Mengen Säure erwärmt wurde, so daß die dabei eintretende, an der Färbung und am Rückgang der Kupferzahlen erkennbare Umsetzung keine Kondensation (Reversion) darstellt.

Die Oxydation zu Mesoweinsäure zeigt, daß hier der Mesoweinsäuredialdehyd in sterischer Formulierung:



vorliegt. Die Verbindung liefert ein Dioxim und ein Diphenylhydrazon, aber auch bei längerem Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid.

Der zu diesem Versuch notwendige Kupferwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Vorländer und Meyer¹⁾ hergestellt. Nach intensivem Waschen des Kupferwasserstoffs mit Wasser wurde das Wasser mit Alkohol, dieser mit Äther verdrängt; der Kupferwasserstoff kam in ätherfeuchtem Zustande zur Verwendung. Seine Menge wurde wenigstens annähernd so ermittelt, daß die Suspension eines bestimmten Teiles des ätherfeuchten Materials in Wasser einige Zeit gekocht und die Kupfermenge zur Wägung gebracht wurde.

16 g Kupferwasserstoff wurden im Kölbchen mit aufgesetztem Kühler mit 32 g Acetylchlorid übergossen. Unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung, die sich allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit steigerte, vollzog sich die Reaktion, die im wesentlichen nach ungefähr 1 Stunde beendet war. Organische Substanz und Kupferchlorür wurden mit trockenem Äther voneinander getrennt. Durch Fraktionieren der ätherischen Lösung mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne ließ sich zunächst eine Fraktion vom Sdp. 50—77° und durch weitere Destillation im Vakuum die Fraktion vom Sdp. 40—59° (14.5 mm) herausarbeiten.

¹⁾ A. 320, 143. Es sei hier darauf hingewiesen, daß das Arbeiten mit trockenem Kupferwasserstoff, wenigstens mit größeren Mengen desselben, nicht unbedenklich ist, da infolge der Oxydation an der Luft und der dadurch bedingten Erwärmung explosionsartige Zersetzung eintreten kann. Dagegen ist das Hantieren mit dieser Substanz in ätherfeuchtem Zustande ungefährlich.

Das Destillat vom Sdp. 50—77° enthielt neben Acetylchlorid reichliche Mengen von Essigsäureäthylester. Durch vorsichtige Behandlung mit in eiskaltem Wasser suspendiertem Calciumcarbonat ließ sich das Säurechlorid entfernen und der Essigester in reiner Form gewinnen.

Die zweite Fraktion (Sdp. 40—59°) ergab bei erneuter Destillation unter 144 mm mäßige Mengen einer bei 113—115° siedenden Substanz, die unter Atmosphärendruck bei 163—166° destillierte.

0.1692 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.1087 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.56, » 7.14.

Nach Siedepunkt, Analyse und Geruch (Vergleichspräparat) handelte es sich um Äthyliden-diacetat. Seine Bildung ist auf einen Gehalt des verwendeten Acetylchlorids an Essigsäure zurückzuführen.

Bei der Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid entsteht also durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff zunächst Acetaldehyd, der teilweise zu Alkohol reduziert wird, teilweise mit Acetylchlorid die Additionsverbindung



liefert, die mit der gleichzeitig anwesenden Essigsäure unter Bildung von Äthyliden-diacetat reagiert; hierbei dient der Kupferwasserstoff als Salzsäure bindendes Mittel.

Einwirkung von Magnesium-methylat auf Dibromacetaldehyd.

1.22 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) ganz blankes Magnesiumband wurden mit ca. 40 ccm wasserfreiem Methylalkohol am Rückflußkühler in Magnesium-methylat übergeführt. Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bei gelinder Wärme unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurde das feinpulverige Methylat in 50 ccm trockenem Äther suspendiert und mit 10.1 g Dibromaldehyd ($\frac{1}{20}$ Mol.) mehrere Tage lang zum Sieden des Äthers erhitzt.

Zur Entfernung unzersetzten Magnesiummethylates wurde die ätherische Lösung nach dem Filtrieren mit Kohlensäure gesättigt, vom entstandenen Niederschlage wieder filtriert und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Verjagen des Äthers ließen sich aus dem Rückstande unter vermindertem Druck und mit Hilfe einer Mehrkugelkolonne ohne Schwierigkeit 2.3 g einer bei 77—79° siedenden Substanz (14—16 mm) herausdestillieren. Farbloses, ähnlich dem Dibromaldehyd riechendes Öl. Es rötete Fuchsin-schweiflige Säure.

0.4009 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2713 g AgBr.

C₄H₅O₂Br₂. Ber. C 14.77, H 1.54, Br 73.85.

Gef. » 14.25, » 1.66, » 73.72.

Für einen Körper, entstanden durch aldolartige Kondensation von 2 Mol. Dibromaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure, würde sich berechnen:

C 14.86, H 0.93, Br 74.30.

Je nach der Stelle im Molekül, an der die Bromwasserstoffabspaltung erfolgt, müßte zunächst eine Verbindung der Zusammensetzung CHBr₂.CO.CHBr.CHO oder CH₂Br.CO.CBr₂.CHO resultieren. Nach der Analyse liegt in der isolierten Substanz ein Reduktionsprodukt vor, und zwar wohl einer der beiden, den genannten Aldehyden entsprechenden primären Alkohole, deren Bildung durch Einwirkung des Magnesiummethylates auf den Aldehyd unter Oxydation eines äquivalenten Anteils zur Säure zustande käme. Die Substanz wäre also als ein Tribrom-butanolon der Zusammensetzung

CHBr₂.CO.CHBr.CH₂(OH) oder CH₂Br.CO.CBr₂.CH₂(OH) anzusprechen.

symm. Dichlor-äthylenglykol-diacetat aus Glyoxal-natriumbisulfit, (CH₃CO.O)ClCH.CHCl(O.COCH₃).

In die Suspension von 18 g fein zerriebenem Glyoxal-natriumbisulfit (1/10 Mol.) in 45 g Essigsäureanhydrid (etwas mehr als 4/10 Mol.) wurde unter kräftigem Umschütteln gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es trat allmählich ziemlich starke Erwärmung des Reaktionsgemisches unter Abscheidung von Kochsalz ein. Die mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit wurde nach dreitägigem Stehen direkt der Destillation im Vakuum unterworfen. Um Feuchtigkeit fernzuhalten, wurde zwischen Pumpe und Vorlage ein Phosphorpentoxyd-Rohr geschaltet. Bis Badtemperatur 70° ging hauptsächlich Essigsäure neben wenig Essigsäureanhydrid über. Der Destillationsrückstand wurde zur Entfernung anorganischer Substanz mit trockenem Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung konnte nach dem Verdampfen des Äthers durch Destillation im Vakuum zunächst eine Fraktion 113—123° (13—14 mm) erhalten werden, aus der sich bei erneuter Destillation 1.6 g der Additionsverbindung vom Sdp. 110—115° (14 mm) abtrennen ließen. Dickflüssiges Öl von stechendem, dem Acetylchlorid ähnlichen Geruch.

0.2935 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₆H₈O₄Cl₂. Ber. C 33.49, H 3.72.

Gef. » 34.02, » 3.96.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser. Durch Alkali wird sie beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst. Sie ist nur kurze Zeit haltbar; schon nach zweitägigem Stehen war bei einem Präparat voll-

kommene Zersetzung unter Abscheidung eines festen Bodenkörpers (wahrscheinlich polymeres Glyoxal) eingetreten.

Die Bildung des Dichlor-äthylenglykol-diacetates bei der geschilderten Reaktion ist wohl so zu erklären, daß zunächst das Essigsäureanhydrid von der gasförmigen Salzsäure in Acetylchlorid übergeführt wird und daß sich dieses an freies Glyoxal, entstanden durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Bisulfitverbindung, anlagert. Die Darstellung des Additionsproduktes aus polymerem Glyoxal und Acetylchlorid gelingt nicht.

Das symmetrische Dichlorglykoldiacetat ist bereits von Prudhomme¹⁾ durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Acetylen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhalten worden. Die Verbindung siedet nach den Angaben dieses Verfassers unter 20 mm Druck um 120°.

Einwirkung von Kalium auf den Diäthoxy-essigester.

Bildung des Monooxy-weinsäuredialdehyd-acetals,



8 g Kalium ($\frac{2}{10}$ Mol.), die durch Schütteln mit heißem Xylol oder besser Paraffin²⁾ fein gekörnt waren, wurden nach dem Waschen mit Petroläther mit 35 ccm trockenem Äther übergossen und mit 17.6 g Diäthoxyessigester³⁾ ($\frac{1}{10}$ Mol.), gelöst in 25 ccm Äther, unter Kühlung mit Eis im Verlaufe einer halben Stunde in Reaktion gebracht. Unter gelindem Sieden des Äthers trat allmählich Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach Zugabe der gesamten Menge Ester wurde das Reaktionsgemenge noch 1 Stunde im Eise, dann ca. 1½ Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei durch häufigeres Umschütteln für einen Fortgang der Reaktion zwischen Ester und unzersetztem Kalium Sorge getragen wurde.

Nach dem Abgießen vom Alkoholat-Niederschlage, der noch etwas metallisches Kalium enthielt, wurde die ätherische Lösung in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure (ca. 5.5-n.) genau neutralisiert, dann zunächst bei Atm.-Druck der Äther verdampft, und darauf im Vakuum bei 40° der Alkohol vollständig abgetrieben. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung des zum Teil kolloidal gelösten Kaliumchlorides mit soviel Wasser durchgeschüttelt, daß das Salz gerade in Lösung ging. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßrigen Schicht mit Äther wurden die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und darauf der Destillation unterworfen. Nach dem Verdampfen des Äthers mit einer Mehrkugelkolonne konnte durch Destillation im gewöhnlichen Vakuum zunächst eine kleine Menge eines leicht flüchtigen Produktes abdestilliert werden, das nicht näher untersucht wurde, dann folgte im hohen Vakuum eine Fraktion vom Sdp. 70–90° (0.23–0.27 mm), die bei erneuter Destillation

¹⁾ J. 1870, 438.

²⁾ B. 21, 1464 [1888].

³⁾ Darstellung siehe A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3612 [1908].

ein zwischen 67—72° siedendes Produkt (0.09—0.11 mm) in sehr mäßiger Ausbeute lieferte.

Der größte Teil des Diäthoxyessigesters wurde unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in ein auch im hohen Vakuum nicht destillierbares Produkt von stark sirupöser Beschaffenheit verwandelt.

0.1860 g Subst.: 0.3799 g CO₂, 0.1482 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₆. Ber. C 54.54, H 9.09.

C₁₂H₂₂O₆. Ber. » 54.96, » 8.40.

Gef. » 55.70, » 8.85.

Trotzdem die Analysenzahlen immerhin besser auf das Diketon, CH(OC₂H₅)₂.CO.CO.CH(OC₂H₅)₂, stimmen, das auch sehr wohl entstanden sein konnte, so ist die Substanz nach ihren Eigenschaften doch eher als das Ketol, CH(OC₂H₅)₂.CO.CH(OH).CH(OC₂H₅)₂, anzusprechen.

In Wasser war die Verbindung mit schwach saurer Reaktion etwas löslich, dagegen löste sie sich leicht in Alkali; aus alkalischer Lösung konnte sie durch vorsichtigen Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Sie reduzierte Silberlösung unter Spiegelbildung und in der Wärme energisch Fehlingsche Lösung. Eisenchlorid erzeugte selbst in ganz verdünnter Lösung tiefrote Färbung. Mit essigsauerm Phenylhydrazin entstand ein rotbraunes Öl, das aber nur teilweise erstarrte. Obgleich die Versuchsbedingungen bei der Reaktion zwischen Diäthoxyessigester und Kalium mannigfaltig abgeändert wurden, ließ sich das Ketol weder in besserer Ausbeute, noch in größerer Reinheit erhalten. Analoge Versuche mit Natrium zeigten noch unbefriedigendere Resultate.

Monoäthoxy-essigsäure-piperidid CH₂(OC₂H₅).CO.NC₅H₁₀
durch Einwirkung von Natrium auf das Diäthoxy-essigsäure-piperidid.

1.5 g fein gekörntes Natrium (¹/₁₅ Atom) wurden im Kölbchen mit Rückflußkühler mit 40 ccm Äther übergossen und im Laufe einer halben Stunde mit 7.2 g frisch destilliertem Diäthoxyessigsäure-piperidid¹⁾ (¹/₃₀ Mol.) in Reaktion gebracht. Unter Erwärmung der Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden trat allmählich Umwandlung des Metalles in einen flockigen Niederschlag ein. Nach ungefähr 1½ Stunden war die Hauptreaktion im wesentlichen vorüber. Durch vielstündiges Schütteln auf der Maschine wurden auch die letzten Anteile des Metalles mit dem Piperidid umgesetzt. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch mit alkoholischer Salzsäure (4—5-fachnormal) genau neutralisiert, wozu die dem Metall entsprechende Menge not-

¹⁾ Darstellung siehe A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3614 [1908].

wendig war, dann Alkohol und Äther im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert, der Rückstand in 50—60 ccm Äther aufgenommen und die ätherische Suspension zur Entfernung des zum Teil kolloidal gelösten Natriumchlorides mit ca. 0.4 ccm Wasser durchgeschüttelt; auf diese Weise ließ sich vollständiges Ausflocken des Kochsalzes erreichen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung ergab nach dem Verdampfen des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne ein schwach gelb gefärbtes Öl, aus dem sich durch Destillation im hohen Vakuum (0.13—0.15 mm) 3.3 g einer bei 77—78° siedenden Substanz herausdestillieren ließen, während ca. 2 g eines dickflüssigen Öles im Rückstande verblieben. Bei nochmaliger Destillation konnte reines Äthoxy-essigsäure-piperidid vom Sdp. 72—74° (0.08—0.11 mm, Badtemperatur 115—120°) erhalten werden. Ausbeute 50—55 % der Theorie.

0.2041 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.1847 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.4°, 771.5 mm).

C₉H₁₇O₂N. Ber. C 63.16, H 9.94, N 8.19.

Gef. » 63.04, » 10.12, » 8.14.

Farbloses, in Wasser leicht lösliches Öl von piperidinähnlichem Geruch, das sich beim Erwärmen der wäßrigen Lösung ähnlich dem Diäthoxyessigsäure-piperidid wieder ausscheidet.

Diäthoxy-essigsäure-hydrazid, CH(OC₂H₅)₂.CO.NH.NH₂.

88 g Diäthoxyessigsäure-äthylester ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 50 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis mit 34 g wasserfreiem Hydrazin¹⁾ (1 Mol.), das frei von Ammoniak ist, versetzt. Es tritt ziemlich starke Erwärmung ein. Fast momentan beginnt die Abscheidung einer geringen Menge krystallinischer Substanz, die aus Oxalyl-hydrazid besteht. Dieses tritt fast immer auf, da der Diäthoxyessigsäure-äthylester in der Regel durch Oxalester verunreinigt ist. Nach 10-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler wird das Oxalylhydrazid abgesaugt, der Alkohol im Vakuum verdampft (Badtemperatur zum Schluß bis 90°) und der Rückstand im hohen Vakuum destilliert. Sdp. 110° (0.05 mm, Badtemperatur 150°), Sdp. 107—109° (0.1 mm, Badtemperatur 140°), Sdp. 124—128° (0.45 mm, Badtemperatur 165—175°), Ausbeute 65 g = ca. 80 % der Theorie. Bei Verwendung eines noch größeren Überschusses an Hydrazin kann die Ausbeute bis auf 86 % der Theorie gesteigert werden. Dagegen wird sie kleiner, wenn an Stelle des wasserfreien Hydrazins das Hydrat benutzt wird. (Ausbeute ca. 64 % der Theorie.)

¹⁾ Raschig, B. 43, 1927 [1910].

Aus dem nach einiger Zeit teilweise krystallisierenden Destillationsrückstand läßt sich durch Trocknen auf Ton das unten beschriebene disubstituierte Hydrazinderivat, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, isolieren.

Bei der Darstellung des Diäthoxyessigsäure-hydrazids ist darauf zu achten, daß nicht größere Mengen als ungefähr 90 g Diäthoxyessigeste auf einmal verarbeitet werden, da sonst die Ausbeute heruntergeht. Dies hat seine Ursache in der bei der Destillation erfolgenden Zersetzung des Hydrazides in Hydrazin und die disubstituierte Verbindung (s. u.), die um so mehr in die Erscheinung tritt, je größer die zu destillierende Menge ist und je langsamer destilliert wird.

Das in der Regel schwach blau gefärbte Destillat erstarrt beim Erkalten vollständig zu einer farblosen, aus haarförmigen Krystallen bestehenden Masse von paraffinartiger Konsistenz. Schmp. 43—45°.

0.2978 g Sbst.: 0.4834 g CO_2 , 0.2368 g H_2O . — 0.2647 g Sbst.: 40.4 ccm N (17°, 748 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 44.44, H 8.64, N 17.28.

Gef. » 44.27. » 8.89, » 17.42.

Das Diäthoxyessigsäure-hydrazid ist leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. In ätherischer Lösung erzeugt in Äther gelöste Oxalsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag. Mit alkoholischer Silbernitratlösung entsteht eine stark voluminöse, weiße Fällung.



In die Lösung von 97 g Diäthoxyessigsäure-monohydrazid (0.6 Mol.) in 300 ccm absolutem Alkohol werden im Verlaufe von 2½—3 Stunden in der Siedehitze 325 g gelbes Quecksilberoxyd (¼ mehr als 1.2 Mol. entspricht) eingetragen¹⁾. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung vollzieht sich die Oxydation zum Dihydrazid, das durch das überschüssige Quecksilberoxyd in die Quecksilberverbindung (s. u.) übergeführt wird. Nach Zugabe der gesamten Menge Metalloxyd wird das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird der Alkohol, am besten im Vakuum, vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Äther zur Entfernung geringer Verunreinigungen gewaschen und, in ziemlich viel frischem Äther suspendiert, unter stetem Schütteln mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ätherische Filtrat ergibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein aus

¹⁾ Vergl. Curtius, J. pr. [2] 50, 300.

ziemlich reiner Hydrazinverbindung bestehendes krystallisiertes Produkt, das zur vollständigen Reinigung in Wasser gelöst und mit überschüssigem Quecksilberacetat gefällt wird. Die gut gewaschene Quecksilberverbindung wird nach dem Trocknen wieder in Äther mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Ausbeute an Dihydrazid beträgt 70—73 % der Theorie. Um analysenreines Material zu erhalten, wird die Substanz aus einem Gemisch von Benzol und ziemlich viel leicht siedendem Petroläther umkrystallisiert. Haarfeine, büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 67—70°.

0.2034 g Sbst.: 0.3656 g CO₂, 0.1484 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 18.3 ccm N (16°, 770 mm).

C₁₂H₂₄O₆N₂. Ber. C 49.31, H 8.22, N 9.59.

Gef. » 49.02, » 8.16, » 9.93.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. In wäßriger Lösung gibt sie mit den Acetaten der meisten Schwermetalle in Wasser schwer lösliche, amorphe oder krystallinische Fällungen, die wie die Quecksilber-, Kupfer- oder Bleiverbindung zur Reinigung des Hydrazides verwendbar sind.

Blei-doppolverbindung, (CH(OC₂H₅)₂CON)₂Pb + Pb(C₂H₃O₂)₂. Aus dem Dihydrazid und krystallisiertem Bleiacetat am besten in heißer, alkoholischer Lösung. Beim Erkalten fallen nadelförmige Krystalle aus, die zur Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.2665 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.2871 g Sbst.: 9.1 ccm N (20.6°, 757.5 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂Pb + PbC₄H₆O₄. Ber. C 23.36, H 3.41, N 3.41.

Gef. » 23.33, » 3.73, » 3.61.

Mit basischem Bleiacetat ergibt die wäßrige Lösung des Dihydrazides einen krystallinischen Niederschlag von ähnlicher Zusammensetzung,

(CH(O C₂H₅)₂.CON)₂Pb + Pb(OH)C₂H₃O₂ + aq).

Prismatische Nadeln aus Wasser.

Kupferverbindung. Entsteht als blaugrüner, flockiger Niederschlag beim Fällen des Dihydrazides in wäßriger Lösung mit Kupferacetat. Nach intensivem Waschen mit Wasser wird die Metallverbindung mit Alkohol und Äther, dann im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Da der Niederschlag leicht das Filter verstopft, so bedient man sich vorteilhafterweise zur Trennung der Zentrifuge.

0.1789 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 14.2 ccm N (19.5°, 765 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂Cu. Ber. C 40.72, H 6.22, N 7.92.

Gef. » 40.08, » 6.65, » 8.09.

Quecksilberverbindung. Dieselbe wird erhalten durch Fällung der wäßrigen Lösung des Dihydrazides mit einem kleinen Überschuß von Quecksilberacetat. Farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag in quantitativer Ausbeute. Die Verbindung hat die normale Zusammensetzung. Zersetzt sich

bei 265—270° in Quecksilber und die Azoverbindung $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (s. u.).

0.3835 g Sbst.: 0.1811 g HgS.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. Hg 40.82. Gef. Hg 40.69.

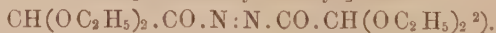
Wie bereits weiter oben angegeben wurde, erfährt das Diäthoxyessigsäure-hydrazid beim Erhitzen Zersetzung in Hydrazin und das disubstituierte Hydrazinderivat¹⁾. Jedoch gelang es nicht, auf diese Reaktion ein zur Darstellung des Dihydrazides brauchbares Verfahren zu basieren. Verhältnismäßig günstig hinsichtlich Ausbeute und Reinheit des Dihydrazides verläuft die Zersetzung des Monohydrazides in Diäthoxyessigester als Lösungsmittel, wobei dieser aber an der Reaktion vollkommen unbeteiligt bleibt.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß eine Umwandlung des Monohydrazids in dem angegebenen Sinne durch Herausnahme des Hydrazins aus dem Reaktionsgemenge gefördert werden könnte, ergab sich das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Darstellung des Dihydrazides mit Hilfe von Metaborsäure als Hydrazin bindendes Mittel. Durch diesen Kunstgriff ließ sich die Zersetzungstemperatur bis auf ca. 95° herunterdrücken, so daß Nebenreaktionen nur in untergeordnetem Maße in die Erscheinung traten.

Darstellung von Bis-[diäthoxy-acetyl]-hydrazin aus Diäthoxyessigsäure-hydrazid und Metaborsäure.

8.1 g Diäthoxyessigsäure-hydrazid ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 4.4 g Metaborsäure ($\frac{2}{20}$ Mol.) werden unter häufigerem Durchrühren 10 Stunden lang auf 90—95° erhitzt. Es entweicht langsam Wasser. Anorganische und organische Substanzen werden mit Hilfe von Äther getrennt. Das aus der Ätherlösung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene rohe Dihydrazid wird, wie oben angegeben, über die Quecksilberverbindung gereinigt. Die Ausbeute an gereinigter Hydrazinverbindung beträgt bis zu 62% der Theorie.

Bis-[diäthoxy-acetyl]-azin.



Zu der Suspension von 73.5 g Quecksilberverbindung des Dihydrazids (0.15 Mol.) in 100 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlen-

¹⁾ Ähnliche Umwandlungen sind namentlich von Curtius beobachtet worden; vergl. z. B. J. pr. [2] **50**, 294, 299; B. **26**, 404 [1893] usw.

²⁾ Die Oxydation von Quecksilbersalzen substituierter Hydrazine mit Jod in indifferentem Medium wird von Hrn. Dr. Mylo in der Richtung auf Gewinnung von Tetrazanderivaten weiter bearbeitet werden.

stoff werden auf einmal 38.1 g Jod (0.3 Mol.), gelöst in 300 ccm des-
selben Lösungsmittels, hinzugegeben. Unter gelinder Erwärmung findet
Abscheidung von Quecksilberjodid statt. Durch mehrstündiges Er-
hitzen des Reaktionsgemenges zum Sieden läßt sich die gesamte
Menge des Jods so gut wie quantitativ mit der organischen Queck-
silberverbindung umsetzen. Nach dem Abgießen vom Niederschlag
wird die Schwefelkohlenstofflösung zur Entfernung der letzten An-
teile des Halogens und zur Überführung des Quecksilberjodids in das
in organischen Lösungsmitteln viel weniger lösliche Jodür mit Queck-
silber durchgeschüttelt, das Filtrat mit einer Mehrkugelsonne einge-
dampft und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Schwe-
felkohlenstoffs im Vakuum einige Zeit auf ca. 60° erwärmt. Dies ist
notwendig, da gerade der Schwefelkohlenstoff Quecksilberverbindungen
energisch in Lösung hält. Nach dem Aufnehmen der organischen
Substanz in leicht siedendem Petroläther zur Entfernung geringer
Mengen von Quecksilberjodid und Verdampfen des Petroläthers mit
einer Mehrkugelsonne wird der Rückstand im hohen Vakuum de-
stilliert. Die ersten Anteile des Destillats, mit denen immer etwas
Jodquecksilber übergeht, werden verworfen. Siedepunkt der Azo-
verbindung 131—134° (0.07—0.08 mm, Bad-Temp. 170°), 122—126°
(0.19—0.2 mm, Bad-Temp. 160°). Dickflüssiges, farbloses Öl von
schwachem, etwas süßlichem Geruch, in organischen Lösungsmitteln
leicht, in Wasser wenig löslich. Der Siedepunkt der Substanz ist be-
trächtlich von der Temperatur des Ölbad abhängig. Die Ausbeute
beträgt ca. 77% der Theorie.

0.2334 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.1589 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 13.9 ccm
N (18.6°, 749.5 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂. Ber. C 49.65, H 7.59, N 9.65.

Gef. » 49.17, » 7.62, » 9.86.

Wie weiter unten beschrieben ist, erfährt das Azin beim Erhitzen
teilweise Zersetzung unter Bildung von Orthoameisensäureester.
Trotz dieser Umwandlung läßt sich leidlich analysenreines Material
erhalten, da der Orthoameisensäureester bei der Destillation im hohen
Vakuum zum weitaus größten Teil erst in der mit flüssiger Luft ge-
kühlten Vorlage kondensiert wird.

Die Quecksilberverbindung des Dihydrazids liefert das Azin
auch durch Erhitzen für sich auf 290—300° (im hohen Vakuum).
Doch treten neben dem Zerfall in Quecksilber und die Azoverbin-
dung andere Reaktionen, unter diesen auch die eben geschilderte Zer-
setzungsreaktion des Azins, auf, so daß die Darstellung größerer
Mengen, namentlich in reinem Zustande, auf diesem Wege nicht mög-
lich ist.

Von wesentlicher Bedeutung für die glatte Umsetzung der Quecksilberverbindung des Dihydrazids in das Azin mit Hilfe von Jod ist die Wahl des Lösungsmittels. Wird die Reaktion z. B. in Alkohol ausgeführt, so tritt unter Stickstoffentwicklung Oxydation des intermediär entstehenden Azins zum Diäthoxyessigesther ein. Überhaupt hat sich gezeigt, daß das Dihydrazid resp. dessen Metallverbindungen immer in diesem Sinne, d. h. unter Bildung von Derivaten der Diäthoxyessigsäure, reagieren, sobald Entwicklung von Stickstoff zu konstatieren ist. Dieses Resultat zeitigten alle Versuche, bei denen das Dihydrazid mit Jod in Gegenwart eines Metalloxyds oder Metallacetats (Quecksilber-, Silberoxyd resp. deren Acetate) in völlig indifferentem, alkalisch oder sauer reagierendem Medium (Pyridin, Eisessig) der Oxydation unterworfen wurde.

Zersetzung des Azins, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, unter Bildung von Orthoameisensäure-triäthylester.

5 g Bis-diäthoxyacetyl-azin wurden mit 7 cem wasserfreiem Alkohol ca. 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (Bad-Temp. bis 120°) konnten aus dem Rückstand durch Destillation im hohen Vakuum 3.5 g Azoverbindung zurückgewonnen werden.

Der im gewöhnlichen Vakuum erhaltene Vorlauf ergab bei erneuter Destillation mit einer 3-Kugelkolonne nach dem Verdampfen des Alkohols 0.85 g einer bei $143\text{--}144^\circ$ siedenden Substanz.

0.1489 g Sbst.: 0.3089 g CO_2 , 0.1429 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 56.76, H 10.81.

Gef. » 56.58, » 10.74.

Nach Analyse, Siedepunkt, Geruch (Vergleichspräparat) und seinem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (Kohlenoxydbildung) handelt es sich um Orthoameisensäure-triäthylester.

Unter den angegebenen, immerhin recht milden Bedingungen findet also eine Spaltung der Kohlenstoffkette des Azins statt. Die Menge erhaltenen Esters steht zu derjenigen zersetzter Azoverbindung ungefähr im Verhältnis von 1:1 Mol.; doch erscheint es gewagt, daraus einen Rückschluß auf den Verlauf der Spaltung ziehen zu wollen. In keinem Falle ließ sie sich so leiten, daß Stickstoffentwicklung und also eine eventuelle Bildung des Diketons, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, eintrat. Eine beträchtliche Anzahl von Spaltungsversuchen, bei denen die verschiedenartigsten Katalysatoren (Metalle, deren Oxyde, Salze usw.) zur Verwendung gelangten, lieferte als Zersetzungsprodukt stets Orthoameisensäureester resp. Ameisensäureester, dessen Bildung aber nur bei einer 150° überschreitenden Reaktions-

temperatur zu konstatieren war und wohl auf eine nachträgliche Zersetzung des ursprünglich entstandenen Orthoesters zurückzuführen ist.

Acetylendialdehyd-acetal, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

19.2 g Magnesiumband (0.8 Atome) werden in 250 ccm Äther mit 88 g Äthylbromid (0.8 Mol.) in die Organomagnesiumverbindung übergeführt. Durch die ätherische Lösung wird während 24 Std. ein langsamer Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Acetylen¹⁾ geleitet. Die Umwandlung in das Acetylen-dimagnesiumbromid²⁾ geht nur ganz allmählich vonstatten. Zum Schluß stellt das Reaktionsprodukt eine undurchsichtige sirupöse Flüssigkeit dar, die von einer fast farblosen Ätherschicht bedeckt ist. Das Gesamtvolumen beträgt nur ca. 100 ccm, da ein großer Teil des Äthers trotz des vorgelegten Kühlers von dem Acetylenstrom mit fortgenommen wird.

Jetzt werden 160 g frisch destillierter Orthoameisensäureester (ungefähr $\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge), gelöst in 350 ccm Äther, auf einmal zur Acetylenverbindung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt sie zu einer kompakten Masse, die unter dem Äther möglichst fein zerrieben wird³⁾.

Unter energischem Rühren, so daß ein Absetzen und Zusammenbacken des Niederschlages niemals stattfindet, wird darauf das Gemisch 5 Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem vorsichtigen Zersetzen der Reaktionsmasse mit eiskalter Ammoniumacetatlösung wird die wäßrige Schicht mehrere Male mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden mit verdünnter Sodalösung, darauf mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers mit einer 6-Kugelkolonne wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Zunächst geht unzersetzter Orthoameisensäureester in fast reinem Zustande vom Sdp. $51-53^\circ$ (16.5 mm, 80 g) über, dann folgen zwischen $127-133^\circ$ (12 mm) 35 g Acetylen-dialdehyd-acetal. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt also ca. 38% der Theorie, berechnet auf angewandtes Magnesium.

¹⁾ Zur Reinigung wird das Acetylen nach einander mit Alkali, Schwefelsäure, Chlorkalklösung und wieder mit Alkali gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es erscheint nicht empfehlenswert, den Phosphorwasserstoff mit Hilfe von salzsaurer Quecksilberchloridlösung zu entfernen, da hierbei, wenn auch nur geringe Mengen, Acetaldehyd entstehen können, die bei der beträchtlichen Dauer der Operation einen nennenswerten Betrag der Organomagnesiumverbindung zersetzen würden.

²⁾ Vergl. Jotsitch, Bl. [3] 28, 922 [1902].

³⁾ Es empfiehlt sich deshalb, die gesamten Operationen in einer weithalsigen Pulverflasche auszuführen.

Das so gewonnene Acetal zeigt gegen ammoniakalische Silberlösung starkes Reduktionsvermögen, das wohl auf das Vorhandensein geringer Mengen freien Aldehyds zurückzuführen ist. Um die Verbindung in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, wird sie über ausgeglühtem Kaliumcarbonat im Vakuum 1—1½ Stunden zum Sieden erhitzt¹⁾ und dann vom Carbonat abdestilliert. Die Substanz geht jetzt zwischen 125—128° (Bad-Temp. 155—160°, 11 mm; Hauptmenge 126.5—127.5°) über. Jotsitch²⁾ gibt den Siedepunkt zu 125—126° (11 mm) an. Frisch hergestellt, zeigt das gereinigte Acetal gegen Silberlösung nicht das mindeste Reduktionsvermögen; aber schon nach weniger als 1-tägigem Stehen reagiert die Substanz sauer und gibt einen positiven Ausfall der Silberreaktion. Diese Zersetzung des Acetals kann durch Zugabe einer Spur Piperidin³⁾ sehr beträchtlich hintangehalten werden. Selbst nach mehreren Wochen war bei einem derartig behandelten Präparat nur minimale Silberabscheidung zu konstatieren.

Dichte bei 18.5° 0.955.

0.2311 g Subst.: 0.5328 g CO₂, 0.1952 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₄. Ber. C 62.61, H 9.56.

Gef. » 62.88, » 9.45.

Die Substanz entfärbt in wäßriger Suspension Permanganat sofort, Bromwasser dagegen nur langsam. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther.

Maleindialdehyd-acetal, CH(O C₂H₅)₂.CH:CH.CH(O C₂H₅)₂.

0.5 g Palladiumchlorür werden unter Hinzufügen von etwas verdünnter Salzsäure in 5 ccm Wasser in der Hitze gelöst und nach fast vollkommenem Eindampfen der Lösung erneut in 5 ccm Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 0.5 g Gummi arabicum in 5 ccm Wasser wird aus der mit Soda (1/1-n.) genau neutralisierten Lösung durch Einleiten von Wasserstoff das Palladium kolloidal⁴⁾ abgeschieden und darauf die tief schwarze Flüssigkeit der Dialyse unterworfen. Nach 1—2 Tagen ist die Lösung frei von Kochsalz. Sie wird bis auf 40 ccm verdünnt und mit 75 ccm Alkohol versetzt.

Mit der so hergestellten Lösung lassen sich bis zu 30 g Acetylen-dialdehyd-acetal in einer Portion in die Äthylenverbindung überführen. Bei Verarbeitung größerer Mengen wird die Ausflockung des Palladiums während der Reduktion so stark, daß diese nur noch langsam

¹⁾ Es gelingt nicht, die aldehydische Substanz z. B. durch Ausschütteln mit phenylhydrazin-sulfosaurem Natrium vollkommen zu entfernen.

²⁾ Ch. Z. **31**, 979 [1907].

³⁾ Vergl. A. Wohl und M. Lange B. **41**, 3617 [1908].

⁴⁾ Skita, B. **42**, 1627 [1909].

fortschreitet. Die Reduktion selbst wird am besten im Paalschen Schüttelapparat¹⁾ vorgenommen. Um eine Spaltung des Acetylendialdehyd-acetals in der wäßrig-alkoholischen Lösung zu vermeiden, wird die Reaktionsflüssigkeit mit einer Spur Piperidin ganz schwach alkalisch gemacht. Sobald die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert ist, was für 23 g Acetal ca. 1½ Stunden beansprucht, wird der Versuch sofort unterbrochen²⁾, die Lösung im Vakuum bei gelinder Wärme fast vollkommen eingedampft und aus dem Rückstande die organische Substanz mit Äther extrahiert. Die mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Lösung ergibt nach dem Abtreiben des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne bei der Destillation im Vakuum (11 mm) nach einem ganz geringen Vorlauf vom Sdp. 110.5—112° vollkommen reines Äthylendialdehyd-acetal vom Sdp. 112—112.5° und in unerheblicher Menge einen zwischen 112.5—113.5° siedenden Nachlauf. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt wenigstens 82 % der Theorie.

Es ist zu betonen, daß nur absolut reines Acetylendialdehyd-acetal, das sich ammoniakalischer Silberlösung gegenüber indifferent verhält, verarbeitet werden darf. Anderenfalls wird der Wasserstoff auch zur Reduktion der aldehydischen Substanz verbraucht, und es bleibt ein Teil des Acetylendialdehyd-acetals unangegriffen.

0.1821 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1688 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₄. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 62.00, » 10.37.

Das Äthylendialdehyd-acetal ist viel beständiger als die Acetylenverbindung. Silberlösung wird auch nach mehrtägigem Aufbewahren der Substanz nicht reduziert. Das Acetal entfärbt momentan Permanganat, dagegen nur langsam Bromwasser.

Dichte bei 23° 0.926.

Die weiteren Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß es sich bei der vorliegenden Äthylenverbindung um das Acetal des Maleinsäuredialdehyds handelt; die Spaltung des Acetals und Oxydation zur zugehörigen Säure wird darüber endgültig entscheiden.



Die Oxydation des Äthylendialdehyd-acetals zum Acetal des Weinsäure-dialdehyds wird im wesentlichen nach der von A. Wohl

¹⁾ B. 41, 805 [1908] und 42, 3933 [1909].

²⁾ Die weitere Reduktion zum Äthanderivat vollzieht sich immerhin mit merklicher Geschwindigkeit.

für die Bereitung des Glycerinaldehyd-acetals¹⁾ aus dem Acetal des Acroleins gegebenen Vorschrift ausgeführt. Zu der Suspension von 21 g Äthylendialdehyd-acetal in 210 ccm Wasser wird unter kräftigem Turbinieren die Lösung von 11.7 g Kaliumpermanganat ($\frac{1}{4}$ mehr als die berechnete Menge) in 300 ccm Wasser hinzugetröpfelt. Die Temperatur wird dauernd zwischen 2—5° gehalten. Die gesamte Menge des Permanganates ist bereits nach ca. 25 Minuten verbraucht. Durch schwaches Erwärmen gelingt es, den kolloidal gelösten Brauneisenstein vollkommen als flockigen Niederschlag abzuscheiden. Nach dem Absaugen und intensiven Auswaschen wird das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, mit etwas Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht und im Vakuum bei gelinder Wärme eingedampft. Hierbei gehen geringe Mengen unzersetzten Äthylendialdehyd-acetals mit den Wasserdämpfen über. Das zurückbleibende Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der nach dem Verdampfen des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 157—160° (11 mm, Bad-Temp. 195—200°). Die Ausbeute entspricht annähernd 72% der Theorie.

Das Weinsäuredialdehyd-acetal stellt ein farbloses, dickflüssiges Öl dar von etwas brenzlichem Geruch, brennendem, mäßig bitterem Geschmack und schwach saurer Reaktion, die wahrscheinlich durch eine geringe Verunreinigung verursacht wird. Das Acetal löst sich leicht in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; aus der wäßrigen Lösung läßt es sich durch Natriumsulfat, Kaliumcarbonat usw. aussalzen.

Dichte bei 19° 1.044.

0.2398 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.2114 g H₂O.

C₁₂H₂₆O₆. Ber. C 54.14, H 9.77.

Gef. » 54.06, » 9.86.

Es ist bemerkenswert, daß die Oxydation des Äthylendialdehyd-acetals mit Permanganat in Acetonlösung nur ganz minimale Mengen Weinsäuredialdehyd-acetal liefert, während der größere Teil desselben weiterer oxydativer Umwandlung unterliegt.

Quantitative Untersuchung der Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals in den freien Aldehyd.

Um einen genaueren Einblick in den quantitativen Verlauf der Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals zu erhalten und dadurch die günstigsten Spaltungsbedingungen für das Acetal zu ermitteln, wurde in einer Versuchsreihe vergleichsweise die jeweilige Menge freien Alde-

¹⁾ B. 31, 1799 [1898].

hydes durch Bestimmung der Kupferzahl festgestellt. Das maximale Reduktionsvermögen beträgt rund 106 %, bezogen auf das gleiche Gewicht Traubenzucker. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch zusammengefaßt.

Vers. Nr.	Kupfermenge	Art der Behandlung des Acetals
1	0.0171	3½ Tage bei gew. Temp.; gerade sauer gegen Lackmus
2	0.0282	2 Tage bei gew. Temp.; gerade sauer gegen Kongo
3	0.0756	3 Stunden bei gew. Temperatur 1/10-n. H ₂ SO ₄
4	0.0745	24 » » » » » »
5	0.0627	2 Tage » » » » » »
6	0.0509	5 » » » » » »
7	0.0601	5 » » » » » »
8	0.0496	10 Min. gekocht; gerade sauer gegen Lackmus
9	0.0688	15 » » » » » »
10	0.0543	20 » » » » » »
11	0.0521	30 » » » » » »
12	0.0539	40 » » » » » »

Die Bestimmungen wurden in allen Fällen möglichst gleichartig ausgeführt, und zwar wurden stets 50 ccm Fehlingsche Lösung verwendet, in welche die Aldehydlösung in der Siedehitze eingetröpfelt wurde. Nach genau 5 Minuten langem Kochen wurde das Kupfer filtriert. Die Kupfermengen beziehen sich sämtlich auf 0.0815 g Acetal, die bei Versuch Nr. 1, 2 und 8—12 in 4 ccm der ursprünglichen Lösung, bei Versuch Nr. 3—6 in 0.89 ccm enthalten waren. Um einen genauen Vergleich zwischen den in wäßriger und mineralsaurer Lösung durchgeführten Spaltungen gewinnen zu können, haben wir bei Versuch Nr. 7, im übrigen wie Nr. 6 angestellt, die 0.89 ccm vor der Fällung des Kupfers auf 4 ccm aufgefüllt. Da sich gezeigt hatte, daß die wäßrige Lösung des Acetals stets ganz schwach sauer gegen Lackmus reagierte, so konnte möglicherweise eine Spaltung ohne Zugabe von Mineralsäure erzielt werden, was die Isolierung des freien Aldehydes vereinfachen mußte. Versuch Nr. 1, 2 und 8—12 beweisen, daß die Spaltung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam verläuft, viel schneller in der Siedehitze, daß weiter bei zu langer Kochdauer ein Rückgang der Kupferzahlen zu konstatieren ist, der aber nicht auf eine Reversion, sondern auf eine intramolekulare Umwandlung des Aldehydes zurückgeführt werden muß (s. u.); die Veränderung des Aldehydes in den gekochten Lösungen macht sich schon rein äußerlich durch allmählich eintretende Gelbfärbung bemerkbar. Bei Versuch Nr. 2 wurden 4 ccm Acetallösung durch Zugabe eines Tropfens 1/10-n. Schwefelsäure gerade sauer gegen Kongo gemacht.

Die Versuche Nr. 3—7 zeigen deutlich, daß die Spaltung des Acetals mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur derjenigen in nur ganz schwach saurer, siedender Lösung vorzuziehen ist, da auch der Rückgang der Kupferzahlen nur ganz langsam erfolgt. Hieraus ergab sich die im Folgenden beschriebene Methode zur Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals in den freien Aldehyd.

Weinsäure-dialdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$.

6.4 g Weinsäuredialdehyd-acetal werden mit 64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Fast momentan trübt sich die Lösung ganz schwach und nimmt einen eigenartigen, süßlichen Geruch an. Zur Neutralisation der Säure wird die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Barytwasser (ca. 0.36-n.) versetzt, das zuvor genau gegen die benutzte Schwefelsäure eingestellt worden ist. Auf keinen Fall darf die Lösung alkalische Reaktion annehmen; vielmehr ist es vorteilhaft, sie ganz schwach sauer zu belassen und die allerletzten Anteile der Mineralsäure mit 2 - 3 Tropfen sehr verdünnter Bariumacetat-Lösung abzustumpfen. Das Bariumsulfat scheidet sich in kolloidaler Form ab. Durch Zugabe von gefälltem Calciumsulfat und darauf folgendes Zentrifugieren läßt sich eine vollkommen klare Lösung des Aldehyds erhalten, die allerdings durch etwas Calciumsulfat verunreinigt ist. Nach dem Eindampfen im Vakuum bei 35–40° hinterbleibt ein farbloser Sirup, aus dem sich nach einiger Zeit Calciumsulfat abzuscheiden beginnt; dieses wird mittels Methylalkohol von der organischen Substanz getrennt und die methylalkoholische Lösung sofort wieder im Vakuum eingedunstet. Nach längerem Stehen scheidet sich erneut etwas Calciumsulfat ab. Zwei- bis dreimalige Behandlung mit Methylalkohol liefert schließlich einen fast farblosen Sirup, der nur noch ganz geringe Mengen Calciumsulfat enthält. Der sirupöse Rückstand wird in ca. 15 ccm Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung über Chlorealcium ganz langsam konzentriert.

Nach 2—3 Tagen beginnt die Krystallisation des Weinsäure-dialdehydes, die aber nur recht langsam fortschreitet. Innerhalb einer Woche haben sich ca. 0.2 g eines farblosen Krystallpulvers¹⁾ abgeschieden, das mit Wasser mehrere Male gewaschen und zur Analyse über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wird. Bei starker Vergrößerung (850-fach) lassen sich zu Warzen gruppierte, nadelförmige Krystalle erkennen.

0.0963 g Sbst. (aschefrei): 0.1436 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 40.68, H 5.08.

Gef. » 40.67, » 5.18.

Die Substanz fühlt sich auf der Zunge sandig an; sie besitzt schwach bitteren Geschmack, während ihre wäßrige Lösung, die den

¹⁾ Aus der Mutterlauge lassen sich durch weiteres Konzentrieren und ganz langsames Auskrystallisieren noch beträchtliche Mengen Aldehyd herausholen. Die letzten Fraktionen sind durch etwas Calciumsulfat verunreinigt.

Aldehyd in der monomolekularen Form enthält (s. u.), mäßig süß schmeckt; der Nachgeschmack ist wieder schwach bitter. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung ganz allmählich, ohne vorher zu schmelzen. Der krystallisierte Weinsäure-dialdehyd ist unlöslich resp. sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser löst er sich beim Erwärmen langsam auf, krystallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus. Die wäßrige Lösung des Aldehyds reduziert sehr stark Silberlösung in der Kälte, ebenso Fehlingsche Lösung in der Wärme. Fuchsin-schweiflige Säure wird nur langsam gerötet.

Wenn die wäßrige Lösung des Aldehyds im Vakuum bei 40–50° bis zur Trockne eingedampft wird, so hinterbleibt ein fast geruchloser, amorpher Rückstand, der sich zu einem glänzenden Pulver zerreiben läßt. Dieses besitzt wesentlich andere Eigenschaften als der krystallisierte Weinsäure-dialdehyd. Zum Unterschied von ihm schmeckt es ziemlich stark süß und löst sich spielend in Wasser, ebenso recht beträchtlich in heißem Methyl-, Äthylalkohol oder Eisessig. Beim Erkalten fällt nur aus der Eisessiglösung etwas Substanz als flockiger Niederschlag und auch nicht in reinem Zustande wieder aus. Anscheinend wird der sicher polymere Aldehyd durch die Behandlung mit Eisessig zum größeren Teile weitgehend verändert.

Molekulargewichtsbestimmung des krystallisierten Weinsäure-dialdehydes. Da sich für den krystallisierten Weinsäure-dialdehyd kein anderes Lösungsmittel als Wasser finden ließ, so wurden zur Molekulargewichtsbestimmung 0.0752 g Aldehyd in 7.28 g Wasser bei ca. 65° gelöst, was trotz der geringen Substanzmenge im Vergleich zur Menge des Lösungsmittels mehr als eine Stunde in Anspruch nahm.

1.	Gefrierp. von Wasser	3.187°
2.	» der Lösung.	3.016°
3.	» » » + $\frac{1}{10}$ ccm H_2SO_4 ($\frac{1}{10}$ -n.)	3.021°
4.	» » » » » nach 20 Min. Kochen	3.017°
5.	» » » » » ($\frac{1}{1}$ -n.)	2.983°
6.	» » » » » nach 20 Min. Kochen	2.983°

Die Gefrierpunktserniedrigung der 1.03-proz. Lösung betrug also 0.171°. Daraus $M = 111$, während sich für die monomolekulare Form des Weinsäure-dialdehydes 118 berechnet.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob der früher konstatierte Rückgang der Kupferzahlen beim Kochen schwach saurer Aldehydlösungen (s. o.) auf eine Reversion des Aldehyds zurückzuführen ist, wurden nach einander die Gefrierpunkte der reinen Lösung (2), nach Zugabe von 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure (3) und darauf folgendem, 20 Minuten langem Kochen (4) und ebenso nach weiterem Hinzufügen von 0.1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure (5) und wiederum 20 Minuten langem Kochen (6) ermittelt. Die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von

0.034° (Best. 5) erklärt sich durch den größeren Gehalt der Lösung an Schwefelsäure, für deren Menge sich ein Rückgang um 0.026° berechnet.

Aus den obigen Zahlen geht deutlich hervor, daß sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz nicht ändert, und daß die schon äußerlich an der auftretenden Gelbfärbung und ebenso am verminderten Reduktionsvermögen erkennbare Umwandlung des Weinsäuredialdehyds nicht auf Reversion beruhen kann. Sehr wohl diskutabel ist eine Umlagerung des Aldehyds in Bernsteinsäure. Der Säuretiter der erhitzten Lösung war in der Tat ein wenig gestiegen; statt 1.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge wurden zur Neutralisation der gesamten Flüssigkeit 1.6 ccm verbraucht. Immerhin kann die Frage naturgemäß erst durch eingehendere Untersuchung endgültig entschieden werden.

Bis-phenylhydrazon des Weinsäure-dialdehydes,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

1 g Weinsäuredialdehyd-acetal wurde mit Hilfe ganz verdünnter Schwefelsäure durch 5 Minuten langes Erwärmen bis auf ca 50° gespalten. Ohne vorherige Neutralisation wurde die erkaltete Lösung mit Phenylhydrazin versetzt. Ein zunächst entstehender violetter Niederschlag (nicht näher untersucht) wandelte sich durch weitere Zugabe von Phenylhydrazin in das rein gelbe Hydrazon um. Das mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von Pyridin und ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert. Die Menge der krystallisierten Substanz betrug 0.65 g.

0.1434 g Sbst.: 0.3370 g CO_2 , 0.0795 g H_2O . — 0.1372 g Sbst.: 22.4 ccm N (19.4°, 761.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 64.43, H 6.04, N 18.79.
 Gef. » 64.09, » 6.20, » 18.77.

Das Dihydrazon des Weinsäure-dialdehyds krystallisiert in rein gelben, prismatischen Stäbchen, die unter Zersetzung bei 197.5° (korr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in Pyridin und heißem Eisessig, schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Wasser.

Bemerkenswert ist, daß der Weinsäure-dialdehyd auch bei langem Erwärmen mit verdünnter, essigsaurer Phenylhydrazinlösung kein Osazon liefert. Die Ursache dafür ist zum Teil wohl in der Schwerlöslichkeit des Dihydrazons in Wasser zu erblicken.

Bis-semicarbazon des Weinsäure-dialdehyds,
 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C})\cdot\text{NH}_2$.

Nach mehrstündigem Stehen von 1 g Weinsäuredialdehyd-acetal mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (s. o.) wird die Lösung mit Soda genau neutralisiert, im Vakuum bei 40° bis auf ca. 4 ccm eingengt und mit 1.7 g Semicarbazid-chlorhydrat versetzt, die zuvor in wenig Wasser gelöst und mit starkem Alkali genau neutralisiert worden sind.

Innerhalb von 12 Stunden haben sich 0.5 g Semicarbazon abgeschieden; aus der Mutterlauge können durch Zugabe von etwas Essigsäure weitere 0.25 g erhalten werden. Das Rohprodukt wird aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisiert

0.1406 g Sbst.: 0.1598 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 30.1 ccm N (16.1°, 775 mm).

C₆H₁₂O₄N₆. Ber. C 31.03, H 5.17, N 36.21.

Gef. » 31.00, » 5.20, » 35.75.

Das Disemicarbazon des Weinsäure-dialdehyds ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nur in Eisessig löst es sich langsam auf, scheint hierbei aber Zersetzung zu erfahren. Aus der heißen, wäßrigen Lösung fällt es in farblosen, äußerst winzigen Krystallen aus, deren Form sich auch bei beträchtlicher Vergrößerung nicht recht erkennen läßt. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 227.5° (korr.). Die Substanz ist so gut wie geschmacklos.

Dioxim des Weinsäure-dialdehyds,
(HO)N:CH.CH(OH).CH(OH).CH:N(OH).

1 g Weinsäuredialdehyd-acetal wird, wie oben beschrieben, in den freien Aldehyd übergeführt. Zu der neutralen Lösung, deren Volumen ca. 3.5 ccm beträgt, werden 0.6 g Hydroxylamin-Chlorhydrat zugegeben, die nach dem Auflösen in wenig Wasser mit starkem Alkali genau neutralisiert worden sind. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit im Vakuum bei gelinder Wärme vollkommen eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrere Male extrahiert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das krystallisierte Oxim, das zur Entfernung einer geringen Menge sirupöser Substanz mit Essigester innig verrieben und dann aus heißem Amylalkohol oder einem Gemisch von Äthylalkohol und Chloroform umkrystallisiert wird. Die Menge analysenreiner Substanz beträgt 0.3 g.

0.0955 g Sbst.: 0.1143 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 17.6 ccm N (16.1°, 773 mm).

C₄H₈O₄N₂. Ber. C 32.43, H 5.40, N 18.92.

Gef. » 32.64, » 5.62, » 18.83.

Das Dioxim des Weinsäure-dialdehyds krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 153.5° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz schmeckt ganz schwach süß. Sie ist sehr schwer löslich in Äther, Essigester, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Wasser und Pyridin und in der Hitze in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Amylalkohol und Eisessig.

Oxydation des Weinsäure-dialdehyds zur Mesoweinsäure.

17.2 g Weinsäuredialdehyd-acetal wurden in 170 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromwasserstoffsäure gelöst. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols bei gelinder Wärme im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand zu der

Lösung von 24 g Brom (ca. $\frac{1}{8}$ mehr als berechnet)¹⁾ in 1200 ccm Wasser hinzugegeben. Wie sich durch Titration ergab, war nach 12 Stunden erst ungefähr die Hälfte des Broms verbraucht. Nach fast 4-stündigem Erwärmen der Lösung (im verschlossenen Kolben) auf ca. 50° waren 92 % der zur Oxydation notwendigen Menge Brom verschwunden. Die Flüssigkeit wurde jetzt im Vakuum bis auf ungefähr 10 ccm eingedampft. Aus der mäßig braun gefärbten Lösung ließ sich durch Kaliumacetat kein saures traubensaures Kalium ausfällen. Mit Calciumchlorid entstand in neutraler Lösung ein krystallinisches Calciumsalz, das in sehr viel Essigsäure vollkommen löslich war und also frei von nennenswerten Mengen Calciumoxalat sein mußte.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation des Weinsäure-dialdehydes Traubensäure oder Mesoweinsäure entstanden war, wurde das Calciumsalz durchanalysiert, da die Untersuchungen, namentlich von Kekulé und Anschütz²⁾, gezeigt haben, daß mesoweinsaures Calcium regelmäßig mit 3 aq krystallisiert, während traubensaures Calcium niemals anders als mit 4 Molekülen Krystallwasser erhalten worden ist.

Die Menge des aus schwach essigsaurer Lösung gefällten Calciumsalzes betrug in lufttrocknem Zustande 8.25 g, die unter Zugrundelegung des mit 3 Molekülen Wasser krystallisierenden Salzes der Mesoweinsäure (s. u.) 52 % der Theorie entsprechen. Zur Analyse wurde die Substanz aus sehr viel Wasser umkrystallisiert.

0.2722 g Sbst. (lufttrocken): 0.0639 g CaO. — 0.2161 g Sbst. (lufttrocken) auf 180° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt: 0.0489 g H₂O. — 0.1624 g Sbst. (bei 180° getr.): 0.1533 g CO₂, 0.0340 g H₂O.

C₄H₄O₆Ca + 3 aq. Ber. Ca 16.53, H₂O 22.31.

Gef. » 16.78, » 22.63.

C₄H₄O₆Ca. Ber. C 25.53, H 2.13.

Gef. » 25.74, » 2.34.

Es liegt also in der Tat mesoweinsaures Calcium vor.

Eine Probe der in Salzsäure gelösten Substanz gab auf Zusatz von Ammoniak zunächst flockige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinisch geworden war. Auch dieses Verhalten ist für mesoweinsaures Calcium charakteristisch³⁾. Durch Zersetzen des Calciumsalzes mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure und Zugabe von Kaliumacetatlösung zum Filtrat ließ sich kein schwer lösliches, saures traubensaures Kalium erhalten. Zwar resultierte eine minimale Menge

¹⁾ Vergl. O. Ruff, B. 32, 556 und 2273 [1899].

²⁾ Vergl. B. 13, 2150 [1880]; 14, 713 [1881]. A. 226, 197.

³⁾ A. 226, 197.

Niederschlag, doch wurde dieser auch durch essigsäures Ammonium hervorgerufen und war nichts anderes als mesoweinsaures Calcium.

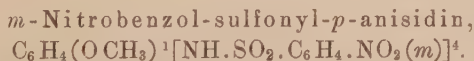
Durch die Auffindung des Doppelacetals des Fumar- bzw. Maleinsäurealdehyds werden nicht nur die Dialdehyde dieser Säuren zugänglich, sondern auch für die Dialdehyde der Äpfelsäure, Asparaginsäure und der entsprechenden Oxyaminsäure Wege eröffnet; ebenso dürfte der Ersatz des Orthoameisensäureesters durch das Diäthoxyessigsäurepiperidid¹⁾ bei der Reaktion mit Acetylendimagnesiumbromid zu Oxydialdehyden der C₆-Reihe führen. In diesen Richtungen soll die Arbeit im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

42. Frédéric Reverdin und A. de Luc:

Nitrierung der Acylderivate des *p*-Anisidins. [Fortsetzung.]²⁾

(Eingegangen am 21. Januar 1912.)

Frühere Untersuchungen, welche wir schon publiziert haben, zeigten uns, daß die Einführung eines stark sauren Restes in die Aminogruppe des *p*-Anisidins in gewissem Grade die Bildung des kürzlich beschriebenen Trinitro-*p*-anisidins begünstigt³⁾. Bei dieser Gelegenheit hatten wir den Einfluß des substituierenden »Nitrobenzoyl-Restes« bei der Nitrierung studiert. In den folgenden Untersuchungen haben wir noch stärker saure Reste, wie »Nitrobenzol-« und »Nitrotoluol-sulfonyl«, in Betracht gezogen.



Der Körper wurde durch Eintragen von geschmolzenem *m*-Nitrobenzolsulfochlorid (1 Mol.) in die alkoholische Lösung des *p*-Anisidins (1 Mol.) und Natriumacetat (2 Mol.), und nachfolgendes Erhitzen auf dem Wasserbade während $\frac{1}{4}$ Stunde bereitet. Die Hauptmenge des Acyl-*p*-anisidins scheidet sich direkt aus der alkoholischen Lösung ab und wird durch Auswaschen von dem gleichzeitig abgeschiedenen Kochsalz getrennt. Auf Wasserzusatz fällt aus den Mutterlaugen eine

¹⁾ A. Wohl und M. Lange, B. **41**, 3602 [1908].

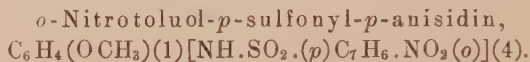
²⁾ B. **44**, 2362 [1911].

³⁾ B. **42**, 1523 [1909] und **43**, 1849 [1910]. Für die Angaben, die Analyse und Eigenschaften der neu beschriebenen Substanzen betreffend, verweisen wir auf die ausführliche Publikation in den Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1912.

weitere Menge des Körpers aus, welcher aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird.

Das Nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin bildet schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 135°.

Das Acetylderivat, $C_6H_4(OCH_3).N(SO_2.C_6H_4.NO_2)(OC_2H_5)$, welches sich leicht beim Auflösen der beschriebenen Substanz in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bildet, stellt weiße Nadeln vom Schmp. 181—182° dar, in kaltem Alkohol wenig löslich, gut löslich in der Hitze.



In gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung hergestellt, aber vom *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid ausgehend. Krystallisiert in feinen farblosen Nadeln. Schmp. 81°.

Das Acetylderivat, $C_6H_4(OCH_3).N(SO_2.C_7H_6.NO_2)(OC_2H_5)$, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 161°.

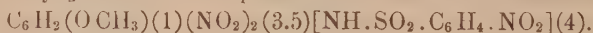
I. Nitrierung von Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidin.

1 Mit Salpetersäure $D = 1.38$.

Beim Eintragen des Acyl-*p*-anisidins in 10 Tle. Salpetersäure steigt die Temperatur durch Selbsterwärmung auf 36° unter gleichzeitiger Auflösung des Körpers und geringer Gasentwicklung. Es gelingt nur, 60—70 % eines Gemisches verschiedener Körper zu isolieren. Das Hauptprodukt ist ein Dinitroderivat von orangegelber Farbe, in Alkohol wenig löslich und bei 170° schmelzend. Durch Verseifung¹⁾ erhält man das Dinitro-2.5-*p*-anisidin und der Körper entspricht demzufolge dem [Nitrobenzol-sulfonyl]-dinitro-2.5-*p*-anisidin, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2.5)[NH.SO_2.C_6H_4.NO_2](4)$.

Läßt man bei diesem Versuch die Temperatur auf ungefähr 62° ansteigen, bei welcher Temperatur die Entwicklung rotbrauner Dämpfe einsetzt, so erhält man mit einer Ausbeute von über 100 %, berechnet auf die angewandte Substanz, ein Gemisch, welches nach dem Auflösen in verdünntem Alkohol oder in Essigsäure als aus zwei Substanzen bestehend, erkannt wurde. Der eine Körper schmilzt bei 165—166°, der andere bei 170°.

Das erstere, leicht lösliche Produkt bildet weiße Nadeln, liefert bei der Verseifung das Dinitro-3.5-*p*-anisidin und ist das [Nitrobenzol-sulfonyl]-dinitro-3.5-*p*-anisidin von der Zusammensetzung:



¹⁾ Bei allen Versuchen wurde die Verseifung durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt.

Der Anteil, welcher in Alkohol weniger leicht löslich ist, liefert bei der Krystallisation aus Essigsäure orangegelbe Prismen. Schmp. 170° und bildet den weiter oben beschriebenen Körper.

Erwärmt man endlich die Auflösung des Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidins in Salpetersäure über freier Flamme bis zum Verschwinden der Stickoxyde, so erhält man ungefähr 20% einer blaßgelben, krystallinischen Substanz. Diese besteht in der Hauptsache aus einer Verbindung, welche aus Alkohol in kleinen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 189—190° anschießt, die nahezu farblos sind und durch Verseifung das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin liefern. Der Körper ist demzufolge das Trinitro-2.3.6-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin, $C_6H(OCH_3)(1)(NO_2)_3(2.3.6)[NH.SO_2.C_6H_4.NO_2](4)$.

2. Mit Salpetersäure $D = 1.38$ und Essigsäure.

Beim Eintragen der Salpetersäure in eine Emulsion, bestehend aus 1 Tl. Acyl-*p*-anisidin in 20 Tln. Essigsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade bis 70°, d. h. bis zum Beginn der Entwicklung der Stickoxyde, resultieren 60—70% eines Produkts, das in der Hauptsache durch das beschriebene Dinitro-3.5-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin vom Schmp. 165—166° gebildet wird.

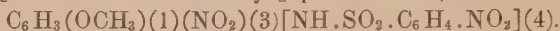
3. Mit Salpetersäure $D = 1.52$.

Salpetersäure von der angegebenen Dichte verwandelt das Acyl-*p*-anisidin bei 60° (größenteils sogar schon bei 36°), in völlig lösliche Zersetzungsprodukte. Arbeitet man dagegen bei niedriger Temperatur, d. h. zwischen 0° und +5°, so resultieren 60% eines Gemenges zweier Körper. Der in Alkohol weniger lösliche Anteil besteht aus dem früher beschriebenen 2.5-Dinitroderivat, Schmp. 170°. Der andere Körper schmilzt bei 189—190° und gibt bei der Verseifung das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin. Beide Substanzen sind in gleicher Menge vorhanden. Bei einem anderen Versuche wurden außerdem geringe Mengen einer Verbindung erhalten, welche durch Verseifung das Dinitro-2.3-*p*-anisidin liefert.

4. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure

Arbeitet man in Essigsäureemulsion und läßt dabei die Temperatur bis auf 52° steigen, so entstehen geringe Mengen eines harzartigen Körpers. Erhält man jedoch die Temperatur zwischen +5° und +10°, so kann man aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol 60% einer hübsch krystallisierenden, goldgelben Substanz gewinnen. Die Nadeln schmelzen bei 127°. Aus den Mutterlaugen kann man fernerhin geringe Mengen harzartiges

Produkt isolieren, welches durch Verseifung das Dinitro-3.5-*p*-anisidin liefert. Die Verbindung vom Schmp. 127°, welche durch Verseifung das Mononitro-3-*p*-anisidin liefert, entspricht dem Nitro-3-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin,



Nitrierung des Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidins.

I. Mit Salpetersäure $D = 1.38$.

Trägt man das Acyl-*p*-anisidin in die Salpetersäure ein, so steigt die Temperatur auf 36°, und nach dem Eingießen in Wasser erhält man mit einer Ausbeute von ungefähr 70% das Mononitro-3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(1)(\text{NO}_2)(3)[\text{NH}.\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_6.\text{NO}_2](4)$.

Es bildet kleine, citronengelbe Prismen, schmilzt bei 132° und gibt durch Verseifung das Mononitro-3-*p*-anisidin.

Wenn man bei der Nitrierung die Temperatur bis auf 62° steigen läßt, bilden sich reichliche Stickoxydmengen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt nunmehr 40%. Aus Alkohol bilden sich schöne, farblose Nadeln, welche trotz mehrfacher Krystallisation aus Alkohol, Essigsäure oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin, schlecht zwischen 125–140° schmelzen. Bei der Verseifung bildet sich das Dinitro-3.5-*p*-anisidin, und der Körper entspricht daher dem Dinitro-3.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Wenn man endlich die salpetersaure Lösung zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme bis zum Verschwinden der Stickoxyde erhitzt, so krystallisiert beim Erkalten keine Substanz aus. Beim Eingießen in Wasser erhält man nur noch 15% an rohem Nitroderivat, welches ein Gemisch ist, bestehend zu ungefähr $\frac{2}{3}$ aus dem Trinitroderivat und aus $\frac{1}{3}$ des 3.5-Dinitrokörpers.

Durch Krystallisation des Reaktionsproduktes können die beiden Verbindungen getrennt werden: es scheidet sich zunächst das Trinitro-2.3.6-[toluol-sulfonyl]-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)(1)(\text{NO}_2)_3(2.3.6)[\text{NH}.\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_6.\text{NO}_2](4)$ in kleinen Nadeln vom Schmp. 184–185° aus; durch Verseifung geht es in das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin über.

Das Dinitro-3.5-derivat wird aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser gefällt.

II. Mit Salpetersäure $D = 1.38$ und Essigsäure.

Da das Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidin in Essigsäure leicht löslich ist, wurde die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur direkt hinzugefügt. Darauf wurde die Temperatur bis zur Entwicklung der rotbraunen Gase, d. h. ungefähr 67°, gesteigert. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich: sie krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 125–140° und entspricht dem schon beschriebenen Dinitro-3.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin. Die Ausbeute an reiner Verbindung in diesem Versuch betrug 75% der angewandten Menge.

III. Mit Salpetersäure $D = 1.52$.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Acyl-*p*-anisidin zwischen -5° und $+10^{\circ}$ ergibt ein Produkt, das in warmer Essigsäure nahezu unlöslich ist. Mit kochendem Alkohol aufgenommen, schieden sich beim Abkühlen kleine, rechtwinklige Prismen aus, nahezu farblos und, aus Essigsäure gereinigt, einen Schmelzpunkt von 180° zeigend.

Als Verseifungsprodukt entsteht das Dinitro-2.3-*p*-anisidin, es kommt ihm also die Formel eines Dinitro-2.3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidins, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2.3)[NH.SO_2.C_7H_6.NO_2](4)$, zu. Die Ausbeute an reinem Produkt war 34%.

Der in Essigsäure lösliche Anteil ließ auf Wasserzusatz sammtartige Nadeln vor citronengelber Farbe fallen. Der Schmelzpunkt liegt nach der Krystallisation aus Alkohol bei 154° . Aus der Verseifung geht hervor, daß der Substanz die Konstitution des Dinitro-2.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidins, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2.5)[NH.SO_2.C_7H_6.NO_2](4)$, zukommt. Die Verbindung wurde mit 30% Ausbeute an gereinigtem Produkt erhalten. Bei einem weiteren Versuche wurden 38% des erstgenannten und 32% des zweiten Körpers erhalten.

Versuche, welche wir mit der Salpetersäure $D = 1.52$ bei höherer Temperatur angestellt haben, führten zur Bildung von löslichen Zersetzungsprodukten.

IV. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure.

Arbeitet man in der Kälte und unter den bei der Nitrierung des Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidins angegebenen Bedingungen, so ergibt sich als Resultat ein Gemisch von zwei Verbindungen, welche durch Umkrystallisation aus Alkohol getrennt werden. Das schwerer lösliche Produkt bildet kleine, citronengelbe Prismen. Schmp. 132° . Es besteht aus dem schon oben beschriebenen Mononitro-3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Die zweite Substanz, welche aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Wasserzusatz ausgefällt werden kann und mit 20% Ausbeute an Reinprodukt sich bildet, entspricht dem früher beschriebenen Dinitro-2.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Unter Anwendung größerer Salpetersäuremengen, beispielsweise 16 Teile auf 1 Teil Acylderivat, erhält man nur 20% an Mononitro- und 100% Dinitroderivat. Bei 60° mit gleichem Mengenverhältnis bilden sich mit einer Ausbeute von 65% an gereinigter Substanz dieselben Körper.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die im Kerne trinitrierten Derivate sich aus den beiden beschriebenen Acyl-*p*-anisidinen mit Salpetersäure von der Dichte 1.38 bilden. Bei den früher beschriebenen Nitrobenzoyl-*p*-anisidinen hingegen war zur Erzielung desselben Resultates eine Säure von der Dichte 1.52 erforderlich. Die Anwesenheit der »Nitrobenzol-« oder »Nitrotoluol-sulfonyl-« Reste in der »Amino-« Gruppe scheint demzufolge einestheils die Bildung der Trinitro-

derivate zu erleichtern, während sie andererseits die Oxydierbarkeit des Moleküls zu befördern scheint. Die Ausbeuten waren bei diesen Versuchen gewöhnlich gering.

Überdies beobachtet man, daß durch Einwirkung der Säure $D = 1.52$ bei Gegenwart von Essigsäure die Bildung des Mononitroderivates stattfindet, da man gezwungen ist, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten. Unter gleichen Bedingungen findet mit einer Säure von der Dichte $= 1.38$ keine Reaktion statt, und bei höherer Temperatur entstehen die Dinitrokörper.

Alle untersuchten Verbindungen sind durch konzentrierte Schwefelsäure leicht verseifbar und unterscheiden sich dadurch von den teilweise schwer verseifbaren Nitro-benzoyl-*p*-anisidinen.

Vergleichen wir ferner die zwei Acylderivate, die den Inhalt dieser Untersuchung bilden, unter sich, so konstatieren wir Folgendes: Das Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidin ist weniger leicht oxydierbar, als das Nitrobenzol-sulfonyl-Derivat, denn bei dem ersteren erhält man mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure bei einer Temperatur von 60° 65% an Nitroprodukt, während das zweite schon bei 52° zersetzt wird. Endlich erhalten wir mit dem Toluolderivat bei gleicher Behandlung ein Produkt, welches zu mehr als der Hälfte aus dem 2.3-Dinitroderivat besteht. Der übrige Teil ist vom 2.5-Dinitrokörper gebildet. Mit dem Benzolderivat hingegen entsteht der letztere fast ausschließlich.

Zusammenfassend kann man aus diesen Versuchen schließen, daß die »Nitrobenzol-« und »Nitrotoluol-sulfonyl-« Reste auf die Nitrierung sowohl in quantitativer Beziehung als auch hinsichtlich der Orientierung der »Nitro« Gruppe im Molekül, einen etwas verschiedenen Einfluß ausüben.

Es erscheint uns daher zweckmäßig, das Studium dieser Frage fortzusetzen unter Änderung der Natur des an der »Amino-« Gruppe befindlichen Substituenten.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

43. F. W. Semmler und Felix Risse:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über weitere Derivate des natürlich vorkommenden »Cedrens«.)

(Eingegangen am 29. Januar 1912.)

Im ätherischen Öl der amerikanischen Ceder (*Juniperus virginiana*) findet sich ein Sesquiterpen bzw. ein Gemenge von Sesquiterpenen, die den Kollektivnamen »Cedren« erhalten haben.

Über diese Kohlenwasserstoffe haben in letzter Zeit Semmler und Hoffmann¹⁾ gearbeitet und die bis dahin vorliegenden Untersuchungen zum Teil berichtigt. Durch Oxydation des Cedrens mit Oxydationsmitteln, bei denen man eine Umlagerung als ziemlich ausgeschlossen gelten lassen kann, erhielten genannte Forscher eine Cedren-ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$, aus der eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ gewonnen wurde; und zwar entsteht diese Dicarbonsäure aus der Cedrenketosäure, die als Methylketosäure angesprochen wurde, durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung. Es war jedoch nicht möglich, eines dieser Derivate fest zu erhalten, so daß namentlich über die Natur der Dicarbonsäure sehr wenig bekannt ist, ja nicht einmal die Formel ganz genau feststeht. Hinzukommt, daß man gezwungen ist, von Ausgangsmaterialien auszugehen, deren Reinheit man nicht ohne weiteres annehmen kann.

Das natürliche Cedren, von dem man ausgeht, zeigt Verschiedenheiten von dem künstlichen Cedren, das mit immer gleichen physikalischen Eigenschaften aus dem festen Cedrol, einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, gewonnen werden kann. Die Frage, ob das natürliche Cedren mit dem künstlichen Cedren identisch ist, ist bisher nicht gelöst und soll auch in Folgendem nicht näher berührt werden.

Um zunächst einen weiteren Einblick in die Konstitution des Cedrens zu gewinnen, unternahmen wir von neuem die Oxydation des Cedrens zur Ketosäure resp. zur Dicarbonsäure; vor allen Dingen wurde dahin gestrebt, ein festes Derivat aus dieser Reihe zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden größere Mengen Cedren der Oxydation mit Ozon unterworfen, wobei sich, wie vorausgeschickt werden soll, ergab, daß die Oxydationsprodukte mit der früher ausgeführten Oxydation mit Kaliumpermanganat vielfach übereinstimmten.

Oxydation des Cedrens mit Ozon in Eisessiglösung.

Schon früher hatten Semmler und Hoffmann²⁾ das Cedren ozonisiert und dabei im wesentlichen als indifferentes Produkt einen

¹⁾ B. 40, 3521 [1907].²⁾ loc. cit.

Ketoaldehyd und als Säure eine Ketosäure erhalten. Als wir nun in größerem Maßstabe in Eisessiglösung ozonisierten, erhielten wir zwar ebenfalls obige Produkte, jedoch in reinerem Zustande und außerdem besonders noch indifferente Produkte.

Das Cedren wurde durch fraktionierte Destillation aus dem Cedernholzöl gewonnen und schließlich wiederholt über metallischem Natrium destilliert. 20 g Cedren wurden in ca. 80 g Eisessig gelöst und ein lebhafter Strom von Ozon durchgeleitet, bis keine doppelte Bindung mehr nachzuweisen war. Die Eisessiglösung des Ozonids wurde in bekannter Weise durch Erwärmen zersetzt. Nach der Zersetzung wurde das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther zunächst mit etwas Wasser gewaschen, alsdann aus ihm durch Sodalösung die bei der Ozonid-Zersetzung entstandene Säure ausgezogen. Der Äther enthielt nunmehr nur die indifferenten Produkte.

A. Indifferente Produkte.

Nach Entfernung des Äthers geschah die weitere Reinigung des entstandenen Gemisches durch Destillation im Vakuum.

400 g Cedren ergaben nach wiederholter Fraktionierung folgende Mengenverhältnisse, die sich aus folgender Tabelle ergeben:

400 g Cedren (Sdp. 123—124°, 12 mm).

$\alpha_D - 56^\circ 12'$.

Sdp.	ca. g	d_{20}	n_D	α_D
1. 60—110°, 13 mm	2	0.9175	1.45673	$-12^\circ 24'$
2. 110—120°, 13 »	2	0.9443	1.48420	$-22^\circ 48'$
3. 120—130°, 13 »	14	0.9494	1.48917	$-29^\circ 36'$
4. 130—140°, 13 »	8	0.9588	1.49299	-22°
5. 140—150°, 13 »	3	0.9782	1.49680	$-18^\circ 12'$
6. 150—165°, 13 »	15	1.0185	1.49964	$-24^\circ 36'$
a) 145—155° } 16 »		0.98605	1.49585	-20°
b) 155—165° }		1.0028	1.50058	$-25^\circ 24'$
7. 163—170°, 13 »	10	1.0192	1.50152	$-24^\circ 12'$
8. 170—180°, 13 »	34	1.0386	1.50433	-26°
9. 180—190°, 13 »	28	1.0509	1.50433	$-27^\circ 24'$
10. 190—200°, 13 »	8	1.0599	1.50526	$-26^\circ 48'$
11. 200—210°, 13 »	4	1.0747	1.50803	

Fraktion I: 0.1058 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — Fraktion II: 0.1760 g Sbst.: 0.5234 g CO₂, 0.1754 g H₂O. — Fraktion III: 0.1473 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1472 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

Gef. C I. 78.00, II. 81.11, III. 82.45, 82.75.

» H » 11.49, » 11.15, » 11.18, 11.39.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. C 81.60, H 10.70.

$C_{14}H_{24}O$. » » 80.70, » 11.50.

Von dieser Fraktion wurde das Semicarbazon gemacht, dessen Schmelzpunkt bei 218° liegt.

Es ist möglich, daß in dieser Fraktion ein Keton $C_{14}H_{24}O$ vorhanden ist, das aus der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_2$ durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden ist. Auf dieses Keton deutet die Analyse des Semicarbazons hin. Wir müßten alsdann eine Verunreinigung der Fraktion durch einen Kohlenwasserstoff oder durch ein anderes Keton annehmen.

Fraktion IV: 0.1002 g Sbst.: 0.3021 g CO_2 , 0.1008 g H_2O . — Fraktion V: 0.1496 g Sbst.: 0.4456 g CO_2 , 0.1482 g H_2O . — Fraktion VI: 0.1542 g Sbst.: 0.4491 g CO_2 , 0.1440 g H_2O . — 0.1215 g Sbst.: 0.3524 g CO_2 , 0.1122 g H_2O .

Gef. C IV. 82.23, V. 81.24, VI. 79.43, 79.10.

» H » 11.25, » 11.08, » 10.45, 10.33.

Diese Fraktion VI wurde noch einmal zerlegt in Fraktion VIa und Fraktion VIb.

Fraktion VIa: 0.1234 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.1204 g H_2O .

Gef. C 80.52, H 10.92.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. » 81.6, » 10.68.

$C_{14}H_{24}O$. » » 80.77, » 11.54.

Aus dieser Fraktion wurde ein Semicarbazon vom Schmp. 227° gewonnen, das analysiert folgende Zahlen lieferte:

0.1103 g Sbst.: 0.2749 g CO_2 , 0.1068 g H_2O .

$C_{15}H_{27}N_3O$. Ber. C 67.92, H 10.19.

Gef. » 67.97, » 10.84.

Fraktion VIb: 0.1634 g Sbst.: 0.4783 g CO_2 , 0.1560 g H_2O . — Fraktion VII: 0.0958 g Sbst.: 0.2751 g CO_2 , 0.0896 g H_2O . — Fraktion VIII: 0.1646 g Sbst.: 0.4630 g CO_2 , 0.1500 g H_2O .

Gef. C VIb. 79.83, VII. 78.32, VIII. 76.72.

H » 10.68, » 10.46, » 10.19.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76.27, H 10.71.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. 67.3. Gef. 67.3.

Fraktion IX: 0.1611 g Sbst.: 0.4480 g CO_2 , 0.1452 g H_2O . — Fraktion X: 0.1612 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.1426 g H_2O . — Fraktion XI: 0.1643 g Sbst.: 0.4698 g CO_2 , 0.1528 g H_2O .

Gef. C IX. 75.84, X. 74.44, XI. 77.98.

» H » 10.06, » 9.9, » 10.40.

Mol.-Refr. $d = 1.037$, $n_D = 1.503$.

Aus den physikalischen Daten und aus den Analysen ergibt sich im wesentlichen, daß als indifferente Produkte bei der Ozonisation des Cedrens erhalten werden: ein Keton $C_{14}H_{24}O$ resp. $C_{14}H_{22}O$ und ein Ketoaldehyd $C_{15}H_{24}O_2$. Schon Semmler und Hoffmann hatten früher einen derartigen Ketoaldehyd feststellen können.

Liegt ein Keton $C_{14}H_{22}O$ vor, so müßte dem natürlichen »Cedren« außer dem ringungesättigten Cedren, aus dem allein ein Keton $C_{14}H_{24}O$ stammen kann, ein semicyclisches Cedren beigemischt sein, das durch Abspaltung der CO_2 -Gruppe ein cyclisches Keton $C_{14}H_{22}O$ liefern würde.

Über die Natur des im Ring ungesättigten Cedrens läßt sich, wie aus Folgendem hervorgeht, soviel sagen, daß das Cedren ein tricyclisches Sesquiterpen ist, in dem wir einen bicyclischen Ring (vielleicht dem Pinen- oder Camphertypus zugehörig) annehmen, der seinerseits verbunden ist mit einem zweiten Sechsring.

B. Saure Produkte.

Aus der oben erwähnten alkalischen Ausschüttelung wurde die entstandene Säure durch Ansäuern mit 50-prozentiger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, der Äther abgesiedet und die zurückbleibende Säure im Vakuum fraktioniert destilliert.

Cedren-ketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$.

Als Hauptfraktion bei der Fraktionierung der Säure wurde erhalten: eine Fraktion vom $Sdp_{10} = 205 - 215^\circ$. Die Säure ist außerordentlich zähflüssig. Um die physikalischen Daten der Säure kennen zu lernen, haben wir ihren Methylester hergestellt, indem die Säure in Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet wurde. Durch weitere Verarbeitung wurde ein Ester gewonnen, der in der Hauptmenge folgenden Siedepunkt zeigte: $Sdp_{10} = 165 - 170^\circ$ und folgende Daten aufwies: $d_{20} = 1.0509$, $n_D = 1.4882$, $\alpha_D^{20} = -32^\circ 24'$.

Cedren-dicarbonsäure.

20 g der bei der Ozonisation gewonnenen Ketosäure $C_{15}H_{24}O_2$ wurden mit der zehnfachen Menge 27-prozentiger Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Stickoxyden nachläßt. Beim Erkalten scheidet sich eine harzige Masse ab, die mit Wasser mehrmals ausgekocht wurde. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab. Aus 20 g Rohsäure wurden ca. 5 g eines weißen, krystallinischen Produktes erhalten.

I. 0.0880 g Sbst.: 0.2014 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — II. 0.1292 g Sbst.: 0.3123 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — III. 0.0840 g Sbst.: 0.2038 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 66.14, H 8.66.
 Gef. » 66.18, 65.93, 66.17, » 8.70, 8.38, 8.38.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren besaß die Substanz den Schmelzpunkt von ca. 182.5° . Löst man die Säure in 7-prozentiger Salpetersäure, so krystallisiert sie in langen, durchsichtigen Nadeln, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen; der Schmelzpunkt beträgt dann 182.5° . Diese Säure bezeichnen wir als Cedren-dicarbon-säure.

Cedren-dicarbonsäure-dimethylester.

3 g Säure vom Schmp. 182.5° werden mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert; durch Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz aus, das getrocknet und mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt wurde. Siedepunkt des Esters: $\text{Sdp}_{17} = 179\text{--}183^\circ$, $d_{20} = 1.0778$, $n_D = 1.48084$; $\alpha_D = -31^\circ 36'$.

0.1157 g Sbst.: 0.2881 g CO_2 , 0.0938 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 0.2353 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 68.09, H 9.22.
 Gef. » 67.91, 67.98, » 9.01, 8.97.

Mol.-Ref. $d = 1.078$, $n = 1.481$. Ber. f. Dicarbonsäureester $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 74.99.

Durch Verseifung des Esters wurde die Säure vom Schmp. 182.5° zurückerhalten.

Ist nun die Cedrenketosäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$, eine Methylketosäure und steht sie in einfacher Beziehung einer Methylketosäure zur obigen Dicarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, so muß sich auch die Ketosäure in diese Dicarbonsäure überführen lassen durch alkalische Bromlösung. Folgender Versuch bestätigte das:

15 g Ketosäure werden in Natronlauge gelöst und gut abgekühlt. Eine Lösung von 15 g Natronlauge und 750 g Wasser werden unter Eiskühlung mit 60 g Brom versetzt und zu dieser alkalischen Bromlösung obige Ketosäure hinzugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird alkalisch ausgeäthert und die wäßrige alkalische Lösung, mit 50-prozentiger Schwefelsäure der Bisulfitlösung zugesetzt, angesäuert. Die ausfallende Säure zeigt ebenfalls den Schmp. 182.5° ; ein kombinierter Schmelzpunkt mit Dicarbonsäure ergab keine Depression; der Dimethylester zeigt: $\text{Sdp}_{12} = 179\text{--}182.5^\circ$, $d_{20} = 1.0732$, $n_D = 1.4814$, $\alpha = -36^\circ 24'$.

Mol.-Ref. $d = 1.073$, $n = 1.481$. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. 74.99. Gef. 74.86.

Die etwas höhere Polarisation kann wohl dadurch bewirkt sein, daß bei der Behandlung der Ketosäure mit konzentrierter Salpetersäure eine teilweise Invertierung stattgefunden hat.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die bei der Oxydation des natürlichen Cedrens mit Kaliumpermanganat oder Ozon gewonnene Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ ist eine Methylketosäure und läßt sich durch weiteren Abbau in eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ vom Schmp. 182.5° überführen.

2. Die Cedren-dicarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$, ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Cedrens in einem ätherischen Öle, da man nur nötig hat, eine entsprechende Fraktion des ätherischen Öles, die in Frage kommt, mit Kaliumpermanganat oder Ozon zu oxydieren und die hierbei etwa entstehende Säure vom $Sdp_{10} = 200-220^\circ$ entweder mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure weiter zu oxydieren; geringe Mengen Cedren lieferten stets die feste Cedren-dicarbonsäure vom Schmp. 182.5°

Breslau, Technische Hochschule, den 27. Januar 1912.

44. A. Hantzsch: Zur Homochromisomerie der Methyl-phenyl-pikramide.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

In seiner kürzlich publizierten zweiten Mitteilung »über Isomerie und Polymorphie«¹⁾ will Hr. Biilmann meine Einwände gegen seine Auffassung der von mir entdeckten Homochromisomerie als Polymorphie entkräften und zwar an dem speziellen Beispiele der zwei Methyl-phenyl-pikramide. Um mit dem Prinzipiellen zu beginnen, so erklärt Hr. Biilmann (l. c. S. 3154) »den Gegenstand seiner Kritik (die Methylphenylpikramide) ganz besonders loyal gewählt zu haben, da nach Hantzsch die Homochromisomerie bei diesen Körpern am deutlichsten realisiert sein soll«. Tatsächlich sind aber die bei den Pikramide nur die am besten charakterisierten homochromisomeren Nitraniline. Die am schärfsten individualisierten Homochromisomeren überhaupt sind die nicht durch Impfen in einander umzuwandelnden beiden Chlor-toluchinon-oxime Kehrmanns und die beiden Azo-phenole Willstätters. Gegenüber meinem Einwand, dies nicht beachtet zu haben, will sich Hr. Biilmann jetzt durch die Erklärung rechtfertigen, daß die Einführung einer neuen Isomerie deshalb unnötig sei, weil die erwähnten Oxime ja stereoisomer seien. Demgegenüber gilt Folgendes: Erstens sind durchaus nicht alle, sondern im Gegenteil nur sehr wenige Stereoisomere in Lösung optisch identisch, also homochromisomer. Zweitens ist die Stereoisomerie der Chlortoluchinonoxime nicht bewiesen, sondern nur aus Analogiegründen wahrscheinlich. Drittens ignoriert Hr. Biilmann auch neuerdings wieder vollständig die eigenartigste Homochromisomerie, die der Azo-phenole, und die von mir ermittelte Tatsache, daß diese im festen Zustand grünen und roten, also chromoisomeren Verbindungen optisch identische Lösungen

¹⁾ B. 44, 3152 [1911].

an sich und in Form ihrer Salze erzeugen, also nur in gelöstem Zustand Homochromisomere sind. Daß diese Phänomene nicht durch Stereoisomerie allein erklärt werden können und die nach Biilmann »ganz unnötige Einführung einer neuen Isomerie« doch nötig machen, ist wohl einleuchtend. Hrn. Biilmanns »besonders loyal gewähltes Vorgehen« besteht also darin, daß er mit unberechtigter Verallgemeinerung meines Satzes über die Homochromisomerie der Nitraniline und unter Ignorierung der anderen, nicht durch Impfen in einander umwandelbaren Homochromisomeren seine Behauptung von der Nichtexistenz der Homochromisomerie trotz meines Einspruchs aufrecht zu erhalten versucht — und zwar mit solcher Bestimmtheit, daß diese Behauptung auch in Referate¹⁾ übergegangen ist und Hrn. Kruyt²⁾ veranlaßt hat, über die gar nicht diskutablen Homochromisomerie Diskussionen in Aussicht zu stellen. Gegen eine solche »Loyalität«, durch die der Kardinalpunkt der Frage vollkommen verschoben worden ist, darf wohl Einspruch erhoben werden. Diskutabel ist also die Homochromisomerie überhaupt nicht, sondern höchstens die der Nitraniline³⁾.

Um nun zu den Methyl-phenyl-pikramiden überzugehen, so soll nach Hrn. Biilmann »die von Hantzsch behauptete Erhaltung der Individualität nur eine Erhaltung von Impfkernen« sein. Unter solchen Kernen sind hier natürlich feste Krystallindividuen von der Krystallform der beiden nach Biilmann dimorphen Pikramide zu verstehen. Wenn die beiden Formen also unverändert aus Alkohol umkrystallisiert werden können und darin das 128°-Amid nur sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen in das 108°-Amid übergeht, so sollen diese Zeitphänomene nicht chemisch auf Isomerisations-Geschwindigkeit, sondern vielmehr mechanisch dadurch erklärt werden, daß Alkohol ein »weniger wirksames Lösungsmittel« für die in der Lösung noch ungelösten festen Krystallkerne sei, und daß man deshalb »erst durch längeres Stehen oder Erhitzen die Auflösung aller Kerne sichern muß«. Andere Medien, aus denen das 128°-Amid als 108°-Amid auskrystallisiert, sollen, wohl weil sie leichter lösen, »wirksamer« sein. Abgesehen von dieser willkürlichen Einteilung der Lösungsmittel ist es nicht verständlich, daß die in den weniger wirksamen Medien umherschwirrenden festen Krystallkerne noch längere Zeit brauchen sollten, um sich aufzulösen; und noch weniger verständlich ist es, daß sie nicht einmal beim Verdünnen dieser Lösungen rascher gelöst werden. Denn auch aus den nachträglich verdünnten Alkohollösungen kommen beide Amide anfangs unverändert heraus. Und gegenüber der Erklärung Biilmanns dieser Phänomene durch den Ausspruch, daß »alle Lösungsprozesse Zeitphänomene sind«, ist zu betonen: es handelt sich hierbei

¹⁾ C. 1911, II, 1846.

²⁾ B. 44, 2113 [1911].

³⁾ Daß Hr. Biilmann sich mit den übrigen Modifikationen der Nitraniline bisher nicht beschäftigt hat, liegt nach seinem eigenen Geständnis (l. c. S. 3155) daran, daß er die vier verschiedenen Formen des *o*-Tolyl-dinitranilins nicht hat darstellen können. Die Ursachen dieser Mißerfolge sind aber nicht, wie der Autor schreibt, dahinzustellen, sondern angesichts meiner sehr oft und genau kontrollierten Versuche nur auf Seite des Hrn. Biilmann zu suchen.

nicht um Lösungsprozesse, sondern um Prozesse in Lösungen. Und in diesen Lösungen sollen die darin angenommenen Krystallkeime noch lange, sogar längere Zeit zur Lösung gebrauchen, als die festen krystallisierten Amide? Und wie erklärt es sich nach Biilmanns Keimtheorie, daß die mit einander vermischten Alkohollösungen der beiden Amide beim Ausfällen auch wieder ein Gemisch der beiden festen Amide ergeben? Wie können nach Biilmann die in der Lösung des labilen Amids angeblich noch vorhandenen festen labilen Keime durch Berührung mit denen des stabilen Amids, d. i. beim Zusammenschütteln der Lösungen, noch intakt bleiben?

Derartige Annahmen können gegenüber der einfachen Auffassung, daß die beiden Amide Isomere sind, die sich als solche unverändert lösen und erst mit einer meßbaren Geschwindigkeit isomerisieren, als Gegengründe gegen die Isomerie wohl nicht ernsthaft genommen werden.

Zweitens spricht gegen Polymorphie, also für Isomerie, daß von den beiden Pikramiden gar nicht, wie es nach Biilmann der Fall sein sollte, nur die stabile Gattung unbegrenzt lange besteht. Tatsächlich bleiben beide Amide im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange neben einander bestehen, wie folgender Versuch zeigt: Wenn man den vorher auf etwa 150° erhitzten Schmelzfluß in einem engen U-Rohr abschreckt, so erstarrt er glasig amorph; impft man dann auf der einen Seite mit 128°-Amid und auf der anderen mit 108°-Amid, so wächst in der amorphen Masse das nach Biilmann bei gewöhnlicher Temperatur instabile 128°-Amin sehr viel rascher als das angeblich stabile 108°-Amid. Und selbst wenn man dies auf verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit zurückführen wollte, so bliebe dann wieder unerklärt, warum denn an der Kontaktstelle, an der die beiden krystallinisch erstarrten Formen doch in der innigsten Berührung sind, die angeblich instabile Modifikation nicht von der stabilen in letztere umgewandelt wird.

Denn es gibt keinen einzigen organischen Stoff, dessen dimorphe Formen unter solchen Bedingungen unverändert neben einander bestehen könnten.

Ebenso dokumentiert sich die bei Annahme von Polymorphie unerklärliche Stabilität und Koexistenz der beiden Pikramide darin, daß sich unter den von mir bereits angeführten Bedingungen sogar Lösungsgemische derselben herstellen lassen, aus denen sich wieder feste Gemische ausfällen lassen, die sich als solche durch die Unschärfe ihrer zwischen 108° und 128° liegenden Schmelzpunkte zu erkennen geben, ohne daß die doch auch hier nach Biilmann zu erwartenden Umwandlungen durch Keimwirkungen eintreten.

Zu meiner Darlegung, daß die größere Löslichkeit des 128°-Amids im Vergleich zu der des 108°-Amids mit der Annahme von Polymorphie unvereinbar sei, bemerkt Hr. Biilmann, »daß ein solches Gesetz überhaupt nicht existiert«. Allein dieser angegriffene Satz sollte, was allerdings nicht ausgesprochen wurde, für den Fall der Monotropie gelten, und war deshalb berechtigt, weil Hr. Biilmann den Beweis für Enantiotropie durch Bestimmung des Umwandlungspunktes »dilatometrisch gesucht hat, aber bisher ohne Erfolg« (l. c. S. 835), so daß die Pikramide bisher für monotrop gelten konnten.

Durch den folgenden Versuch konnte nun zwar der Umwandlungspunkt nicht direkt bestimmt, wohl aber seine Existenz indirekt, und zwar in Alkohol-

lösung nachgewiesen werden. Denn in siedendem Alkohol haben sich die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen umgekehrt: das darin bei gewöhnlicher Temperatur stabile 108°-Amid wird darin labil, also in 128°-Amid umgewandelt. Dies wurde kryoskopisch folgendermaßen nachgewiesen:

Zwei Beckmannsche Siedeapparate mit elektrischer Heizung wurden gleichzeitig mit je 15 cem Alkohol und sodann der eine Apparat mit einem Überschuß von 128°-Amid, der zweite mit solchem von 108°-Amid beschickt. Beim Sieden ergaben sich nach 10—15 Minuten die Siedepunktdepressionen:

1. für die gesättigte Alkohollösung vom 128°-Amid $\Delta = 0.231^\circ$.

2. » » » » » 108°-Amid $\Delta = 0.289^\circ$.

Letztere Lösung war also anfangs, entsprechend der größeren Depression, eine gesättigte Lösung des leichter löslichen Amids; aber während der Siedepunkt der Lösung des 128°-Amids konstant blieb, ging der der Lösung des 108°-Amids allmählich herab, war nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden auf 0.239° (etwa den der Lösung des 128°-Amids) gefallen und blieb nun ebenfalls konstant. Als dann war das 108°-Amid in der Lösung und im Bodenkörper vollständig in 128°-Amid übergegangen, aber wieder erst nach einer relativ langen Zeit, die auf Isomerisation hinweist.

Aber obwohl hiernach zuzugeben ist, daß die Löslichkeiten nicht mehr gegen Polymorphie sprechen, so spricht doch auch die Existenz eines Umwandlungspunktes ebensowenig gegen Isomerie. Denn auch bei wahren Isomeren ist ein solcher beobachtet worden; so z. B. bei den farblosen und gelben (chromoisomeren) Formen des Dioxy-terephthalsäureesters und seines Dichlor-Derivates¹⁾, die auch Hr. Biilmann als Isomere anerkennen wird, da er die Isomerie der gelben und roten Nitraniline zugibt.

Kurz zusammengefaßt, trotz der Einwürfe Biilmanns spricht gegen die Polymorphie, also für die Isomerie, der beiden Methylphenylpikramide:

1. Die Zeitphänomene bei der Umwandlung in Alkohollösung, die durch Biilmanns Keimtheorie nicht erklärt werden können.

2. Die auch von Biilmann zugegebene Fähigkeit beider Formen, aus gewissen Medien bei konstanter Temperatur unverändert zu krystallisieren.

3. Die enorme Stabilität der beiden Formen gegen einander, also die Unfähigkeit der labilen Form, sich in die stabile umzuwandeln, und die Tatsache, daß beide Formen unscharf schmelzende Gemische erzeugen.

Wären die beiden Methylphenylpikramide dimorph, so würden sie jedenfalls einen so singulären Fall von Polymorphie darstellen, daß der Nachweis verlangt werden müßte, wie diese Eigentümlichkeiten nur durch Verschiedenheit der Krystallstruktur hervorgebracht werden können. Bei Annahme von Isomeren fallen dagegen diese Schwierigkeiten dahin und deshalb sind auch die Methylphenylpikramide nach wie vor als Homochromisomere anzusehen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. J. Lifschitz, statte ich für seine Mitwirkung meinen besten Dank ab.

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik, 1888.

45. Bror Holmberg: Über den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester.

(Eingegangen am 20. Januar 1912.)

Vor einigen Jahren zeigte ich ¹⁾, daß Mercaptane wie Äthyl- und Phenylmercaptan, sowie Thioglykolsäure, bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure sich leicht mit Ameisensäure zu Orthotrithio-ameisensäureestern kondensieren. Da Thioglykolsäure nicht merkbar bei gewöhnlicher Temperatur und auch nicht bei gelindem Erwärmen mit Ameisensäure reagierte, und da die verwendeten Kondensationsmittel möglichst einfach waren, machte ich keine weiteren Versuche, die Anwendung solcher Mittel entbehrlich zu machen. Kürzlich haben indessen J. Houben und K. M. L. Schultze ²⁾ gefunden, daß Methylmercaptan bei gewöhnlicher Temperatur und andere Mercaptane beim Erhitzen sich direkt mit Ameisensäure kondensieren können. Ob es eine entscheidende Vereinfachung ist, anstatt eine Lösung mit Chlorwasserstoff zu sättigen, bezw. mit etwas pulverisiertem Zinkchlorid zu versetzen, einen Rückflußkühler zu montieren und das Gemisch im Sieden zu halten, diese Frage will ich offen lassen. Ich muß mich jedoch gegen die Behauptung dieser Verfasser wenden, daß meine Methode nicht zu reinen Präparaten führen sollte. Für den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester, um den es sich hier handelt, habe ich bestimmte Siedepunkte und hinreichend gut stimmende Analysen angeführt. Ihr Urteil begründen die genannten Autoren damit, daß sie einen etwa 8° höheren Siedepunkt gefunden haben, und daß ihr Ester »nur einen schwachen Geruch« zeigte, während ich den Geruch des Esters als »ziemlich unangenehm« beschrieben habe.

Ich habe jetzt den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester auch nach der Methode von H. und S. dargestellt und bekam dabei aus 20 g Mercaptan 12 g reinen Ester, also dieselbe Ausbeute wie H. und S. Dieser Ester zeigte den Siedepunkt $K_{p_{22}} = 135.5^{\circ}$ (unkorr.) und $d_4^{20} = 1.054$. Ein Vorrat von meinem vor fünf Jahren dargestellten Ester siedete jetzt völlig konstant bei 136.5° unter 23 mm Druck. Für dieses Präparat habe ich früher $d_4^{20} = 1.053$ angegeben. Weder ich noch einige meiner Kollegen konnten einen Unterschied in dem Geruch der beiden Präparate konstatieren. (Der Geruch ist freilich nicht besonders stark, er kann aber keineswegs als angenehm bezeichnet werden.) Beide Methoden haben also völlig identische Präparate ergeben.

Der jetzt mit anderem Manometer und Thermometer gefundene Siedepunkt $K_{p_{23}} = 136.5^{\circ}$ verträgt sich gut mit der alten Angabe $K_{p_{21}} = 133^{\circ}$,

¹⁾ B. 40, 1740 [1907]. A. 353, 131 [1907]. — Anscheinend ohne Kenntnis von meinen Abhandlungen zu haben, hat J. A. Smythe (Proceedings of the philosophical Society of the University of Durham 4, 1 [1911]) in etwa derselben Weise den Orthotrithio-ameisensäure-benzylester dargestellt.

²⁾ B. 44, 3235 [1911].

und somit haben auch die Angaben $K_{p12} = 119^{\circ}$ und $K_{p10} = 116^{\circ}$ eine Kontrolle erhalten. Wäre der Siedepunkt von H. und S. $K_{p11} = 124-125^{\circ}$ richtig, müßte der Druck etwa 5 mm zu hoch von mir angegeben sein, aber mit einer Wasserstrahlpumpe dürfte es doch nicht möglich sein, unter normalen Temperaturverhältnissen einen Druck von 5-6 mm zu erhalten.

Lund, Universität, Januar 1912.

46. M. Nierenstein: Über Luteosäure (Berichtigung).

(Eingegangen am 23. Januar 1912.)

Für Luteosäure, $C_{14}H_8O_9$, habe ich s. Zt. $C = 51.20$, $H = 2.42$ berechnet und für 4 verschiedene bei 160° getrocknete Präparate¹⁾ $C = 50.74$, 51.14 , 51.19 , 50.90 und 50.71 , $H = 2.17$, 2.74 , 2.54 , 2.73 und 2.58 gefunden. Die Säure verlangt aber $C = 52.50$, $H = 2.50$. Die Konstanz dieser Verbrennungswerte läßt entweder darauf schließen, daß die Luteosäure nicht, wie ich es angenommen habe, die Pentaoxy-biphenyl-methylolid-carbonsäure ist, oder daß den bei 160° getrockneten Präparaten noch Krystallflüssigkeit anhaftet. Von den 4 Präparaten standen mir drei zur Verfügung, und habe ich sie nochmals der Elementaranalyse unterworfen. Zur Analyse kamen bei 160° und 240° getrocknete Präparate, von ihnen stimmten letztere auf $C_{14}H_8O_9$. Es ist leicht möglich, daß dieses anormale Verhalten der Luteosäure auf zurückgehaltenem Lösungsmittel, Pyridin und Eisessig, beruht. Ich habe daher die bei 160° getrockneten Präparate auf Stickstoff geprüft, doch konnte ich keinen Stickstoff nachweisen.

Präparat I (B. 41, 3017 [1908]).

0.1542 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.2882 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . —
0.1222 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.2362 g CO_2 , 0.0312 g H_2O .

Gef. $C = 50.97$, **52.72**, $H = 2.89$, **2.84**.

Präparat II (B. 43, 354 [1909]).

0.1826 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3392 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . —
0.1591 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.3071 g CO_2 .

Gef. $C = 50.66$, **52.64**, $H = 2.89$.

Präparat III (B. 43, 631 [1910]).

0.2004 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3752 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . —
0.1752 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.3382 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

Gef. $C = 51.06$, **52.64**, $H = 3.17$, **2.84**.

Bristol, Biochemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. 41, 3017 [1908]; 42, 354 [1909]; 43, 631, 1270 [1910].

Berichtigungen.

Jahrg. **44**, Heft 17, S. 3516, Tab. II, 69 mm v. o. lies:

» $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OCH}_3).\text{CO}_2\text{CH}_3$ « statt » $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OCH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ «.

» **44**, Heft 18, S. 3672, 62 mm v. o. lies: »Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ « statt
»Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCl}$ «.

» **44**, Heft 18, S. 3672, 83 mm v. o. lies: »Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ « statt
»Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ «.

» **44**, Heft 18, S. 3672, 102 mm v. o. lies:

» $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ | Ber. Mol.-Ref. 45.63. Gef. | 44.87«
statt » $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | Ber. Mol.-Ref. 43.53. Gef. = 44.20«.

» **45**, Heft 1, S. 152, 55 mm v. o. lies: »10 g Wasser« statt »100 g Wasser«.

» **45**, Heft 1, S. 153, 123 mm v. o. lies: »...salz« statt »...sulf«.

Sitzung vom 12. Februar 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende berichtet, daß er vom Tode eines Mitgliedes der Chemischen Gesellschaft, des Kontreadmirals a. D. Dr.-Ing.

OSCAR BÖTERS,

Mitteilung zu machen habe, der am 5. Februar d. J. in Bremen nach längerem Leiden verstorben ist.

Böters war am 19. November 1848 zu Wernigerode geboren, zeichnete sich schon als Knabe durch Unerblichkeit und Entschlossenheit aus, und trat Ostern 1865 als Kadettenaspirant in die Kaiserl. Marine ein. 1872—1873 war er in Japan und Ostasien, später mehrere Jahre lang Kommandant des Stationschiffes in Ostafrika, eine Zeitlang auch Lehrer an der Marineakademie in Kiel und Oberwerftdirektor in Wilhelmshaven. Als er 1894 seinen Abschied nahm, wurde er zum Kontreadmiral ernannt.

Um nicht untätig zu bleiben und eine etwaige spätere Stellung vorzubereiten, begann er jetzt das Studium der Chemie, und zwar ganz von vorne an; die ersten Jahre studierte er an der Technischen Hochschule zu Dresden, die letzten an der Berliner Technischen Hochschule. Es war ein ebenso erfreulicher wie rührender Anblick zu sehen, mit welcher Willenskraft und Hingabe der schon Fünfzigjährige sich in dieses ihm doch fremde Fach hineinarbeitete. Nach bestandener Diplomprüfung promovierte er 1902 als Dr.-Ing. in Charlottenburg. Im organischen Laboratorium dieser Technischen Hochschule hat Dr. Böters dann noch weiter eine Reihe von Jahren zusammen mit R. Wolffenstein an mit Explosivstoffen zusammenhängenden technischen Aufgaben gearbeitet, z. B. an der Gewinnung von Pikrinsäure beim Nitrieren des Benzols in Gegenwart von Quecksilber, und der besseren Konzentration der Salpetersäure beim Luftstickstoffverfahren.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Sitzung des engeren Vorstandsausschusses vom 15. Januar 1912.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Böhm, H., Berlin W.30;	Kirsch, A., Würzburg;
Glug, Dr.-Ing. René, Durlach;	Ludwig, Ernst, Würzburg;
Cohn, H., Straßburg i. Els.;	Wildenberg, R., Würzburg;
Mielck, Dr. H., Außig in Öster- reich;	Palmberg, B., Würzburg;
Eißler, Dr. F., Freiburg i. B.;	Dorn, W., Würzburg;
Jodlbauer, Komm.-Rat Dr., München;	Rebsamen, H., Würzburg;
Tuttle, Prof. Dr. E., Lexington, Kentucky;	Woringer, P., Würzburg;
Popoff, M., Moskau;	Schepß, Wilh., Würzburg;
Bull, P. C., München;	Geigel, H., Würzburg;
Honcamp, Prof. Dr., Rostock;	Sator, Karl, Würzburg;
Schäfer, A., Gehldorf b. Rostock;	Schwaebel, G., Würzburg;
Stockmann, H., Rostock;	Hildebrandt, Dr. H., Nünchritz (Bez. Dresden);
Heymann, E., Rostock;	Bonsdorf, Dr. W., Helsingfors;
Iwanoff, Dipl.-Ing. I., Taschkent (Rußland);	Schinzel, Ing.-Chem. Karl, Troppau (Österreich);
Luft, Dr.-Ing. M., Berlin;	Landau, Dr. M., Berlin NW.;
Heineken, H. P., Amsterdam;	Bunge, Dr. Nik. N., Kiew (Rußl.);
Dziewonski, Prof. Dr. K., Krakau;	Adams, R., Cambridge (Mass.);
Amon, Joh., Erlangen;	Bolton, E. K., Cambridge (Mass.);
Baczynski, Wl., Lemberg (Galiz.);	Schlubach, H. H., Göttingen;
Egerer, Dr. W., Graz;	Fänder, R., Berlin NW.;
Gajjar, Prof. T. K., Surat (Indien);	Scheitz, Privatdozent Dr. Paul, Budapest;
Agrestini, Prof. Dr. A., Urbino;	Stutz, Dr. K., Darmstadt;
Becker, Dr.-Ing. G. A., Ober- lößnitz bei Dresden;	Bregant, Josef, Wien IX;
Svéda, Dr. J., Prag VI;	Hine, Th. B., Berlin;
Weigand, Wilh., Würzburg;	Schraube, Dr.-Ing. Gustav, Wilmersdorf;
	Wolf, Ludw., Charlottenburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kantor, Wolf, Berlin, Heilbronner Str. 26 (durch F. Wei- gert und L. Jablonski);	
Semenzow, A., Kiew, Georgiewsky 5 (durch S. Refor- matsky und J. Jegorow);	
Schübel, Dr. K., Würzburg, Pharmakolo- gisches Institut	(durch E. Buch- ner und A. Langheld);
Tonkin, Ronald, Würzburg, Herrngasse 5	
Durrwanger, R., München, Bavariaring 19 (durch H. Weil und L. Vanino);	

- Ensgraber, Fr., Tübingen, Wilhelmstr. 31
 Herz, Alfred, Tübingen, Wilhelmstr. 62
 Ebele, Karl, Tübingen, Lange Gasse 60
 Schrötter, Rob. Freiherr v., Würzburg,
 Grabenstr. 5
- (durch
 R. Weinland
 und
 A. Kliegl);
- Schmid, H., Tübingen, Hirschgasse 8
 Panizzon, G., Legnano, Italien, Cotonificio Cantoni (durch
 E. Haußmann und W. Herzberg);
 Szydlowsky, H., Charlottenburg, Pestalozzistr. 104 (durch
 L. Spiegel und H. Leuchs);
 Goldenberg, H., Charlottenburg, Pestalozzistr. 57a (durch
 A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage,
 26. und 27. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1912.
 1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage.
 147./148. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim und F. Peters.
 Heidelberg 1912.
 2087. Matschoß, C., Friedrich der Große als Beförderer des Gewerbefleißes.
 Berlin 1912.
 2088. Beltzer, J. G. und Persoz, J., Les Matières Cellulosiques. Paris 1911.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Emil Fischer und Karl Zach: Über neue Anhydride der Glucose und der Glucoside. — Vorgetragen von Hrn. E. Fischer.
2. Emil Fischer: Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Auszug aus dem Protokoll der Sitzung des engeren Vorstands-Ausschusses vom 15. Januar 1912.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, A. Bannow, B. Lepsius, W. Marckwald, F. Mylius, F. Oppenheim, R. Pschorr, W. Will, ferner als Mitglieder des »Engeren Ausschusses der Publikationskommission« die HHrn. S. Gabriel und H. Wichelhaus, sowie der Leiter der Abteilung für chemische

Sammelliteratur Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

2. Zu Mitgliedern der Publikationskommission für das Jahr 1912 werden die folgenden HHrn. wiedergewählt:

a) in der Abteilung für anorganische Chemie:

K. A. Hofmann (Berlin), W. Muthmann (München),
A. Rosenheim (Berlin);

b) in der Abteilung für organische Chemie:

J. Bredt (Aachen), W. Marckwald (Berlin),
H. Wichelhaus (Berlin);

c) in der Abteilung für physikalische Chemie:

M. Le Blanc (Leipzig), W. Nernst (Berlin), W. Will (Berlin);

d) in der Abteilung für physiologische Chemie:

E. Abderhalden (Halle), W. Küster (Stuttgart),
H. Thierfelder (Tübingen).

Zum Vorstandsdelegierten für die Angelegenheiten der Redaktion der »Berichte« wird Hr. S. Gabriel (Berlin) pro 1912 wiedergewählt.

3. In den »Engeren Ausschuß der Publikationskommission« für das Jahr 1912 werden die HHrn. S. Gabriel, W. Marckwald, W. Nernst, H. Wichelhaus und W. Will wiedergewählt.

4. Zu Mitgliedern der Hauskommission für das Jahr 1912 werden die HHrn. G. Kraemer, W. Marckwald, W. Will gewählt.

5. Im Namen der Hauskommission wird die folgende Übersicht über die Hausverwaltungskosten der Jahre 1909, 1910 und 1911 und über die Voranschläge für die Jahre 1910, 1911 und 1912 vorgelegt:

	1909	1910		1911		1912
	Verbrauch Mk.	Voranschlag Mk.	Verbrauch Mk.	Voranschlag Mk.	Verbrauch Mk.	Voranschlag Mk.
Heizung	2038	1800	2269	2000	1603	1800
Beleuchtung . . .	1845	1500	1335	1500	1592	1400
Reinigung	188	150	167	150	144	150
Kanal. und Wasser	482	450	500	450	546	500
Reparaturen . . .	2192	800	1113	1000	1180	1000
Grundstückabgaben	1951	1800	1781	1800	1890	1900
Versicherungen . .	358	300	240	300	230	250
	9054	6800	7405	7200	7185	7000

6. Für das Jahr 1912 werden die folgenden Beträge bewilligt:

Für den Betrieb des Laboratoriums im Hofmannhause	1500 Mk.,
zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek	500 »
für eine Bureaugehilfin, den Diener und die Reinigung des Hofmannhauses	3480 »

Auszug aus Nr. 8. Der Ausschuß genehmigt einen mit dem stellvertretenden Redakteur der »Berichte«, Hrn. Prof. Sachs, abzuschließenden Vertrag.

11. Auf Antrag des Redakteurs der »Berichte«, Hrn. R. Pschorr, genehmigt der Ausschuß, daß in den Protokollen der Gesellschaftssitzungen im Anschluß an den geschäftlichen Teil die Titel der in der Sitzung gehaltenen Vorträge bezw. Referate angeführt werden.

Auszug aus Nr. 12. Hr. P. Jacobson teilt in seiner Eigenschaft als Generalsekretär der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« mit, daß die nächste Tagung des Conseil in Berlin am 11. April d. J. eröffnet werden wird. Er spricht die Hoffnung aus, daß zur Begrüßung der ausländischen Gäste recht viele deutsche Kollegen zu dieser Zeit in Berlin anwesend sein werden. Der Ausschuß setzt eine Kommission, bestehend aus den HHrn. A. Bannow, B. Lepsius und W. Will, zur Vorbereitung eines Empfanges der Delegierten durch die Deutsche Chemische Gesellschaft ein.

Auszug aus Nr. 15. Auf ein Gesuch des Hrn. M. Bodenstein (Hannover) wegen Unterstützung der »Jahrestabellen chemischer physikalischer und technologischer Konstanten« beschließt der Ausschuß einen Betrag von je 500 Mk. für die Jahre 1912 und 1913 zahlbar zu Beginn jeden Jahres, zu bewilligen.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Bannow.

Mitteilungen.

47. H. Ley und H. Winkler: Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen.

(Stereoisomere Kobaltisalze der α -Aminosäuren.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

[(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)]

Die Eigenschaften der in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen isomeren Kobaltisalze des Glycins ließen, wie eingehend begründet wurde, keine andere Erklärung als Stereoisomerie zu, womit bei dieser Klasse von Komplexsalzen zum ersten Male ein Fall von sterischer Isomerie ermittelt wurde.

Daß auch Polymerie etwa im Sinne der Formeln



ausgeschlossen ist, konnte bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht direkt bewiesen werden, wird aber dadurch so gut wie sicher, daß es sich bei den Isomeren um Verbindungen von sehr hohem Sättigungsgrade handelt, die nach außen nur geringfügige Affinitätskräfte zu betätigen vermögen. Es ist aber bekannt, daß die typisch assoziationsfähigen Stoffe solche mit freien resp. unabgesättigten Nebenvalenzen sind²⁾. Dabei braucht natürlich die Sättigung keine absolute zu sein, wogegen schon der Umstand spricht, daß die Verbindungen mit Wasser krystallisieren und dieses Wasser in beiden Fällen ziemlich fest gebunden ist³⁾.

Wie zu erwarten war, zeigte sich diese Isomerie auch bei den Verbindungen der α -Amino-propionsäure, die dem Glycin im chemischen wie elektrochemischen Charakter durchaus ähnlich ist. Die stereoisomeren Kobaltisalze dieser Säure zeigen mit denen des Glycins die größte Ähnlichkeit; auch die Bildungsweise der Salze ist analog; bei der Reaktion zwischen Kobaltihydroxyd und α -Amino-propionsäure entstehen beide Isomeren neben einander. Beiden isomeren Salzen ist die auch schon früher betonte große Stabilität eigen: die Salze lösen sich in Säuren, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, ohne Zersetzung; auch bei höherer Temperatur findet keine nachweisbare Hydrolyse statt.

Die Kobaltisalze der α -Aminosäuren sind als typische innere Komplexsalze natürlich äußerst wenig dissoziiert; die sehr geringe,

¹⁾ B. 42, 3894 [1909]. ²⁾ Siehe auch Walden, Ph. Ch. 55, 683.

³⁾ Siehe experimenteller Teil.

edoch noch meßbare elektrische Leitfähigkeit deutet auf minimale Dissoziation im Sinne der Gleichung:



oder auf einen stufenweisen Dissoziationsvorgang. Die spezifischen bzw. äquivalenten Leitfähigkeiten (κ bzw. $\mathcal{A}$) der Salze sind in der folgenden Tabelle enthalten:

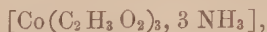
	ν (Äquival.)	κ	$\mathcal{A}$	Temp.
Violettes Kobaltglycin . . .	33.3	1.8×10^{-5}	0.6	25°
H ₂ SO ₄ 0.01-äqu.-norm. + violettes Kobaltglycin	33.3	3.07×10^{-3}	—	18°
H ₂ SO ₄ 0.01-äqu.-norm + rot. Kobaltglycin	{ gesättigte Lösung }	3.064×10^{-3}	—	18°
H ₂ SO ₄	0.01	3.072×10^{-3}	307.2	18°

Auch die Leitfähigkeit der roten Form des Kobaltglycins ist sehr gering, die gesättigte Lösung ($\nu = \text{ca. } 500 \text{ Äqu.}$) besitzt ein nur ein wenig größeres Leitvermögen als das zur Lösung benutzte Wasser (1.2×10^{-6}). Ferner wurde die Leitfähigkeit der beiden Formen in 0.01-*n*. Schwefelsäure ermittelt; der Wert ist fast identisch mit dem der reinen Schwefelsäure, die Aminogruppen sind durch die Innerkomplexsalz-Bildung völlig abgesättigt.

Versuche, die beiden Formen des α -Alaninkobalts in einander umzuwandeln, führten, wie bei den Glycinverbindungen, bis jetzt zu keinem positiven Ergebnis.

Wir haben ferner die Spektren der beiden Formen des Kobalti- α -alanins untersucht; es ergab sich, daß die Absorptionskurven mit denjenigen der Kobaltglycine so gut wie identisch sind; die Absorptionsgrenzen waren bei der Alaninverbindung lediglich etwas nach rot verschoben, so daß auf eine Wiedergabe der Resultate verzichtet werden kann.

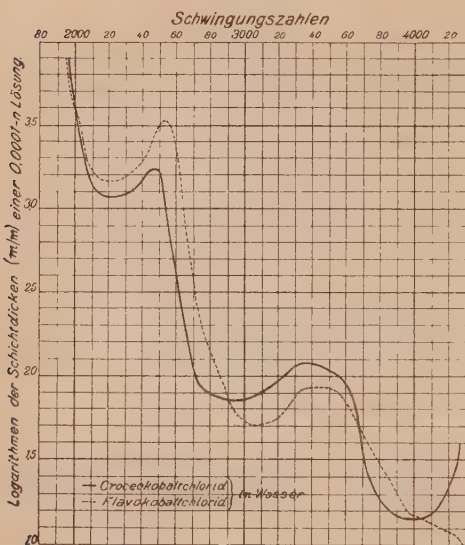
Da das dem Kobaltglycin als innerem Komplexsalz entsprechende gewöhnliche Komplexsalz: Kobaltiacetat-Triammin,



nicht bekannt ist und Versuche zu seiner Darstellung vorläufig fehlgeschlugen, haben wir vergleichsweise zwei andere stereoisomere Kobaltsalze auf ihre Lichtabsorption untersucht, nämlich die beiden Dinitro-tetrammin-kobaltisalze, die Flavo- und Croceosalze:

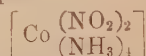


Wie bei den Kobaltglycinen, ist es bei den Flavo- und Croceosalzen niemals gelungen, sie direkt in einander überzuführen.



Die Absorptionsspektren der wäßrigen Lösungen der Flavo- und Croceosalze sind in den nebenstehenden Kurven zum Ausdruck gebracht. Chloride und Nitrate geben, wie zu erwarten, in verdünnter Lösung gleiche Kurven.

Die Schwingungskurven, die also die Lichtabsorption durch den Komplex:



darstellen, zeigen große Ähnlichkeit; nur im äußersten Ultraviolett findet sich bei den Croceosalzen ein drittes Band, während die Flavosalze in dieser Spektralregion kontinuierliche Absorption besitzen.

Die Frage, ob die Absorptionsspektren stereoisomerer Verbindungen gleich oder verschieden sind, wird sich nicht allgemein lösen lassen, und in der Tat scheinen stereoisomere, selektiv absorbierende Stoffe bald gleiches, bald verschiedenes Spektrum zu besitzen¹⁾. Eine Erklärung für diese Tatsache dürfte mit Hilfe der Starkschen Anschauungen über Entstehung der Absorption im Sinne der Elektronentheorie möglich sein, und vielleicht sind gerade zur Prüfung derartiger Fragen die stereoisomeren Metallammoniake besonders geeignet, da man hier in dem Metallatom und den um dieses gruppierten Komplexen NH_3 , H_2O , NO_2 usw. besonders einfache Absorptionszentren hat, deren Beitrag zur Gesamtabsorption bis zu einem gewissen Grade meßbar ist²⁾.

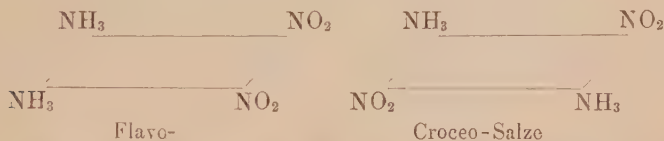
¹⁾ Siehe z. B. Stobbe, A. 374, 237.

²⁾ Eine Untersuchung der komplexen Chrom- und Kobaltsalze von diesen Gesichtspunkten aus, die vielleicht auch eine Methode zur Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Metallammoniake ermöglichen, hat auf meine Veranlassung Hr. cand. chem. Ficken unternommen. Ley.

Die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Kobaltglycine im Ultraviolett¹⁾ wird vielleicht mit der Tatsache zusammenhängen, daß in den Resten:



keine gelockerten Valenzelektronen im Sinne Starks vorkommen, die die Absorption wesentlich beeinflussen; damit wird auch die relative Lage dieser Gruppen zum Metallatom keine wesentliche Differenzierung des Absorptionsspektrums hervorrufen. Im Falle der stärker absorbierenden Dinitro-tetrammin-kobaltisalze werden hingegen die Nitrogruppen, in denen jedenfalls gelockerte Elektronen des Stickstoffs (und Sauerstoffs) anzunehmen sind, die Absorption des Komplexes wesentlich beeinflussen. Das Fehlen des dritten Bandes bei den Flavosalzen dürfte durch die Annahme:



zu erklären sein, daß infolge der Nähe der Nitrogruppen die Elektronenschwingungen nicht ungestört erfolgen können, während bei den Croceosalzen die räumliche Entfernung der Gruppen in der *trans*-Stellung eine ungestörte Ausbildung der Schwingungen und damit selektive Absorption ermöglicht.

Experimentelles.

Der Beschreibung der Darstellung des α - und β -Glycinkobalts haben wir nichts wesentliches hinzuzufügen. Es möge nur erwähnt werden, daß zur Trennung des roten Salzes von dem nicht in die Reaktion eingetretenen Kobaltihydroxyd das Gemisch zweckmäßig bei nur wenig erhöhter Temperatur mit schwefliger Säure behandelt wird; bei höherer Temperatur war die Ausbeute an den Isomeren stets geringer.

In einigen Fällen wurde bei der Darstellung das Auftreten einer kleiner krystallinischen, heller violetten Form beobachtet, die anfänglich für ein anderes Hydrat gehalten wurde. Die Analyse zeigte jedoch, daß die Krystalle völlig identisch sind mit dem violetten Bihydrat und auch erhalten werden können, wenn die gesättigte Lösung schnell abgekühlt wird.

0.3840 g Sbst.: 0.0718 g Co.

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 18.61. Gef. Co 18.70.

¹⁾ Siehe unsere frühere Mitteilung B. 42, 3894 [1909].

Die rote Form des Glycinkobalts wird häufig mit geringen Mengen des Oxyds verunreinigt erhalten, was mit Rücksicht auf die früher genauer beschriebene Darstellungsmethode verständlich ist. Zur Reinigung wird die Substanz zweckmäßig aus warmer, ca. 50-proz. Schwefelsäure umkrystallisiert, aus der sie in Form feiner, seidenglänzender, langer Nadelchen erhalten wird. Eine Analyse bewies die völlig unveränderte Zusammensetzung des Salzes:

0.2804 g Sbst.: 0.0554 g Co. — 0.1626 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 756 mm).

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 19.73, N 14.05.

Gef. » 19.76, » 14.14.

Wie schon in der vorigen Mitteilung erwähnt wurde, wird das Krystallwasser bei den beiden Isomeren verschieden fest gebunden. Wir haben hier einige orientierende Versuche angestellt, indem je 0.44 g der feingepulverten Formen in flachen Krystallisierschalen von ca. 9 qcm Bodenfläche im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust festgestellt wurde¹⁾. Die abgegebenen Wassermengen sind in Prozenten folgende:

Stunden	0.5	1	1.5	2	5
Rote Form	—	0.2	0.3	—	0.5
Violette Form	1.8	3.5	5.1	6.9	8.5

Während somit von der roten Form in fünf Stunden weniger als der zehnte Teil des Wassers abgegeben wird, verliert das Isomere in der gleichen Zeit mehr als $\frac{2}{3}$ des gesamten Krystallwassers; die letzten Anteile desselben entweichen übrigens auch bei der violetten Form nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei ca. 140°²⁾.

Bei einem anderen Versuche wurden je 0.406 g der Salze über Phosphorpentoxyd im Vakuum stehen gelassen. Die Verluste waren folgende:

Stunden	4	6	24	48	96
Rote Form	—	—	1.9	3.5	5.7
Violette Form	9.5	9.9	10.3	—	—

Zwischen 120° und 140° verlor die violette Form noch 1.0 %, insgesamt 11.28 %, während sich 11.35 % Wasser berechnen. Bei der

¹⁾ Die Entwässerungsgeschwindigkeit wird natürlich noch von der Verteilung des Stoffes abhängig sein, so daß die Versuche nicht ohne weiteres reproduzierbar sind.

²⁾ Unsere gegenteilige Angabe (B. 42, 3960 [1909]), daß das violette Kobaltglycin über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser völlig verliere, wurde durch die zu streichende Analyse (Zeile 10 v. u.) veranlaßt, bei der ein Versehen vorgekommen ist, was hierdurch berichtigt werden möge.

roten Form betrug der Gesamtverlust bei 140° 5.81 % (Theorie 6.02 % Wasser).

Die Darstellungsweise für die beiden Formen des Kobalti- α -alanins ist derjenigen der entsprechenden Glycinverbindungen analog, so daß auf die für diese angegebene Beschreibung der Darstellung und Reinigung verwiesen werden kann; als Ausgangsmaterialien dienten reines Kahlbaumsches α -Alanin sowie nickelfreies Kobaltsulfat. Aus 25 g Alanin und der aus 25 g $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Kobaltihydroxyd-Paste wurden etwa 8 g rotes und 10 g violettes Salz in reinem Zustande erhalten.

a) Violettes Kobalti- α -alanin¹⁾

krystallisiert in violetten Prismen von höchstens 5 mm Länge; die Lösung in Wasser ist äußerst wenig dissoziiert.

0.1788 g Sbst.: 0.0326 g Co. — 0.1489 g Sbst.: 0.1789 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .

$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57.

Gef. » 18.23, » 32.77, » 5.51.

b) Rotes Kobalti- α -alanin

krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln, die etwas heller sind als die Glycinverbindung.

0.3003 g Sbst.: 0.0546 g Co. — 0.1566 g Sbst.: 0.0284 g Co. — 0.1721 g Sbst.: 0.2111 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 21.0 ccm N (15°, 751 mm).

$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57, N 13.01.

Gef. » 18.19, 18.14, » 33.45, » 5.42, » 13.12.

48. H. Ley und K. Ficken: Über innere Komplexsalze des Platins und Chroms.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

Die Auffindung stereoisomerer Kobaltisalze der α -Aminosäuren²⁾ ließ den Wunsch nach der Darstellung von Platin- und Chromsalzen dieser Säuren entstehen, da gerade das Studium der komplexen Platin- und Chrom-Ammoniak (gewöhnlichen Komplexsalze) zahlreiche Isomeriefälle zutage gefördert hat³⁾.

¹⁾ Möglicherweise existiert auch noch ein Hydrat dieses Salzes; Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.

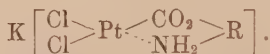
²⁾ Vergl. voranstehende Abhandlung.

³⁾ S. besonders Werner, Lehrbuch der Stereochemie.

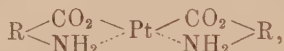
Ogleich es noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, isomere innere Komplexsalze dieser Metalle zu erhalten, veröffentlichen wir die gefundenen Resultate doch schon jetzt, da die zu beschreibenden Salze äußerst typische Vertreter der inneren Komplexsalze darstellen; gleichzeitig möchten wir uns die weitere ungestörte Bearbeitung sichern.

Platosalze.

Bei der Einwirkung von α -Aminosäuren (Glycin, Alanin) auf Kaliumplatochlorid entsteht intermediär ein gelbes Salz (a), dessen Anion sich von dem des Kaliumplatochlorids dadurch ableitet, daß 2 Atome Chlor durch den Rest der Aminosäure ($\text{CO}_2\text{.R.NH}_2$) ersetzt sind:



Bei Überschuß der Aminosäure entsteht das normale, weiße Salz (b):

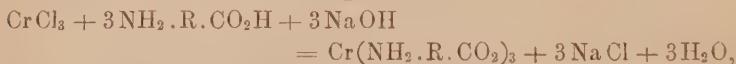


das zufolge seiner Beständigkeit ein typisches inneres Komplexsalz darstellt.

Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht unter gewissen Bedingungen aus Kaliumplatinchlorür und Glycin ein kaliumhaltiges, farbloses Salz; ob man es hier mit einem Isomeren der unter a) genannten Verbindung zu tun hat, müssen weitere Versuche lehren.

Chromisalze

der α -Aminosäuren, $\text{Cr}(\text{CO}_2\text{.R.NH}_2)_3$, wurden auf verschiedenen Wegen erhalten, so aus den beiden isomeren Chromchlorid-hexahydraten, ferner aus Chloro-pentammin-chromchlorid,

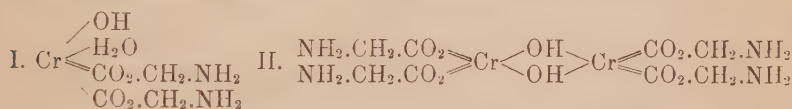


auch aus Chromalaun sind die Salze unter bestimmten Bedingungen erhältlich; sie sind von leuchtend roter Farbe.

Zum Unterschied von den Kobaltisalzen sind die Chromisalze der Aminosäuren weniger beständig; so wird Chromglycin durch konzentrierte Schwefelsäure nach einiger Zeit in Chromisulfat und Glycin gespalten. Dieses Verhalten steht im besten Einklang mit Beobachtungen, die bei den eigentlichen Komplexsalzen dieser Metalle gemacht wurden. Kobalt-hexamminchlorid, $[\text{Co}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$, ist wesentlich beständiger als Chrom-hexamminchlorid. $[\text{Cr}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$; verdünnte Lösungen des letzteren Salzes zersetzen sich weitgehend unter Abscheidung von Chromhydroxyd unter Bedingungen, unter welchen das analoge Kobaltsalz noch beständig ist; wieder treffen wir hier

eine weitgehende Analogie zwischen »gewöhnlichen« und »inneren« Komplexsalzen.

Zum Unterschied von dem Kobalt-hexamminchlorid zeigt das feste Chrom-hexamminchlorid einen merklichen Ammoniak-Partialdruck¹⁾; hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß Hexamin-chromchlorid beim Liegen über konzentrierter Schwefelsäure allmählich in Chloropentamminsalz übergeht. Auch durch Wasser wird das Chromglycin bei länger dauernder Einwirkung verändert. Dieser Tendenz zur Hydrolyse verdankt jedenfalls bei obiger Reaktion zwischen Chromisalz und Glycin noch ein zweites violettes Salz seine Entstehung, das entweder als Hydroxo-aquo-Salz I oder als mehrkerniges inneres Komplexsalz II aufgefaßt werden muß²⁾:



Die Resultate der Analyse der Glycinverbindung sprechen mehr für letztere Auffassung.

Eine glatte Überführung des unter b) genannten Salzes in das rote Chromglycin ist bis jetzt nicht gelungen.

Experimentelles.

Platin-glycin. Wird eine Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) mit Glykokoll (2 Mol.) gekocht, so färbt sie sich gelb und scheidet das Platinsalz in farblosen Krystallen ab. Durch Einengen der Lösung gewinnt man eine weitere Menge des Salzes; schließlich krystallisiert neben dem weißen noch eine geringe Menge eines gelben Salzes aus, das aber auf diese Weise noch nicht rein erhalten wurde.

0.1513 g Subst.: 10.9 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1727 g Subst.: 0.0980 g Pt.

Pt(C₇H₄O₂N)₂. Ber. Pt 56.88, N 8.16.

Gef. » 56.75, » 8.44.

Bei Anwendung eines Überschusses an Glykokoll entstand fast quantitativ das weiße Glycinplatin; die Lösung wurde dabei beinahe farblos.

¹⁾ Über die Messungen des Ammoniakdrucks bei komplexen Ammoniakaten soll später berichtet werden.

²⁾ Daß auch bei inneren Komplexsalzen mehrkernige Verbindungen zu berücksichtigen sind, wurde schon früher bei Gelegenheit der ersten Mitteilung über die stereoisomeren Kobaltglycine erwähnt (vergl. B. 42, 3894 [1909]).

Platinglycin bildet weiße Krystallblättchen und ist selbst in heißem Wasser schwer löslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz mit schwach gelblicher Farbe; nach einigem Stehen krystallisiert aus der Lösung wieder ein platinhaltiges Salz aus.

Platin- α -alanin aus Kaliumplatinchlorür und überschüssigem Alanin erhalten, bildet stark glänzende, weiße Blättchen, die der Glycinverbindung gleichen.

0.1149 g Sbst.: 0.0604 g Pt.

$\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Ber. Pt 52.59. Gef. Pt 52.57.

Kalium-platin-chloro-alanin. Wird Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) in konzentrierter Lösung (1 g K_2PtCl_6 , 15 ccm H_2O) am Rückflußkühler mit α -Alanin (ca. 2 Mole) gekocht, so entsteht nach mehrstündigem Erhitzen eine gelbe Lösung. Man filtriert von etwas Platinschwamm und einer geringen Menge weißen Salzes ab und versetzt die warme Lösung mit Alkohol, worauf sich die Verbindung in schönen, gelben Nadeln abscheidet.

0.1045 g Sbst.: 0.0518 g Pt. — 0.0647 g Sbst.: 0.0321 g Pt. — 0.1537 g Sbst.: 0.0764 g Pt. — 0.1928 g Sbst.: 0.0953 g Pt. — 0.3022 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1928 g Sbst.: 0.0428 g K_2SO_4 .

$\text{K}(\text{PtC}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})\text{Cl}_2$. Ber. Pt 49.63,

N 3.56, K 9.94.

Gef. » 49.57, 49.61, 49.71, 49.40, » 3.65, » 9.96.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch doppelte Umsetzung entstehen andere Salze, über die später berichtet werden soll. Auch eine analoge Glycin-Verbindung ist erhältlich.

Chromi-glycin.

Wird 1 Mol.-Gew. des grünen oder graublauen Chromchlorids mit 3 Mol.-Gew. Glycin in wäßriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd gekocht, so resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich die größte Menge des violetten Salzes abscheidet. Das erhaltene violette Salz muß noch in der Hitze abfiltriert werden, da sich ihm sonst feine rote Krystalle beimischen, von denen es schwer zu trennen ist. Nach dem Erkalten der Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich ein weiterer Teil des violetten Salzes neben größeren roten Krystallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen werden die schwereren roten Krystalle von den leichteren violetten durch Schlümmen mit Alkohol getrennt und auf diese Weise beide analysenrein erhalten.

Die Resultate sind bei beiden isomeren Chromchloriden die gleichen, da das graublaue Chlorid beim Kochen in das grüne übergeht.

Zur Darstellung der Salze kann man auch vom Chrom-pentamminchlorid ausgehen; der Umsatz erfolgt sehr glatt, und zwar in konzentrierter Lösung in der Regel so, daß sich zunächst die roten Krystalle ausscheiden; beim Erkalten und nach längerem Stehen erscheint auch das violette Salz.

Zur Analyse wurden die lufttrocknen Salze verwendet.

a) rotes Salz. 1. aus Chromchlorid:

0.2755 g Sbst.: 0.0720 g Cr_2O_3 . — 0.2401 g Sbst.: 0.0620 g Cr_2O_3 . —
0.4116 g Sbst.: 0.1080 g Cr_2O_3 . — 0.1393 g Sbst.: 17.0 ccm N (16° , 755 mm).
— 0.2367 g Sbst.: 0.2087 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .

2. aus Chrompentamminsalz:

0.2689 g Sbst.: 0.0695 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr 17.81,

N 14.39, C 24.65, H 4.79.

Gef. » 17.88, 17.68, 17.95, 17.70, » 14.32, » 24.05, » 4.79.

b) violettes Salz; zur Analyse wurden Proben verschiedener Darstellung verwendet:

0.2520 g Sbst.: 0.0351 g Cr_2O_3 . — 0.1113 g Sbst.: 0.0375 g Cr_2O_3 . —
0.4833 g Sbst.: 0.1623 g Cr_2O_3 . — 0.2056 g Sbst.: 0.0693 g Cr_2O_3 . —
0.2354 g Sbst.: 0.0793 g Cr_2O_3 . — 0.1240 g Sbst.: 0.0420 g Cr_2O_3 . —
0.1619 g Sbst.: 17.5 ccm N (20° , 755 mm). — 0.1592 g Sbst.: 17.2 ccm N
(20° , 755 mm). — 0.2674 g Sbst.: 0.2047 CO_2 , 0.1102 g H_2O .

$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{OH}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr 23.04.

N 12.39,

Gef. » 23.12, 23.07, 22.99, 23.08, 23.07, 23.17, » 12.51, 12.50,

Ber. C 21.23, H 4.42.

Gef. » 20.88, » 4.61.

Beide Salze sind in Wasser schwer löslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Kochen mit Wasser geht das rote Salz anscheinend in das violette (basische) Salz über. Beim Schütteln der Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen rote Lösungen, die sich nach einiger Zeit schmutzigviolett und schließlich grün färben unter Bildung von Chromisulfat.

In analoger Weise wurden die entsprechenden Verbindungen des α -Alanins erhalten. Läßt man die Umsetzung von Chromchlorid, Alanin und Natronlauge in konzentrierter Lösung vor sich gehen, so scheidet sich das rote Salz ab, beim Eindampfen wird auch das violette Salz erhalten.

a) rotes Salz.

0.1420 g Sbst.: 0.0343 g Cr_2O_3 . — 0.1458 g Sbst.: 0.0351 g Cr_2O_3 . —
0.1618 g Sbst.: 18.8 ccm N (26° , 756 mm).

$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Cr 16.46, N 13.30.

Gef. » 16.53, 16.48, » 13.28.

b) violettes Salz.

aus Chrompentamminchlorid: 0.0732 g Sbst.: 0.0208 g Cr_2O_3 .

» Chromchlorid : 0.2188 » » 0.0624 » »

$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}^{1)}$. Ber. Cr 19.77. Gef. Cr 19.45, 19.51.

Die Eigenschaften sind denen der Glycinsalze analog.

Auch andere Aminosäuren, wie Piperido-essigsäure, β -Aminopropionsäure, Asparagin- und Picolinsäure geben charakteristische Platin- und Chromsalze mit innerkomplexem Charakter. über die demnächst berichtet werden soll.

49. E. Wedekind: Über die Verwendung von Magnesiastäbchen an Stelle von Platindrähten bei analytischen Arbeiten.

[Mitteil. aus d. anorgan. Abt. des Chem. Universitätslaboratoriums in Straßburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Die fortwährend steigenden Platinpreise zwingen den Chemiker immer mehr, sich nach einem Ersatz für einen Teil der unentbehrlichen Platingerätschaften umzusehen. Da Tiegel, Schalen, Elektroden usw. aus Platin für die meisten Zwecke sich in absehbarer Zeit nicht aus einem anderen Material werden herstellen lassen, handelt es sich zunächst um die Frage, ob sich ein geeigneter Ersatz für den Platindraht und eventuell auch für das Platinblech im analytischen Praktikum ausfindig machen läßt.

Ich habe nun gefunden, daß Magnesiastäbchen von ca. 1 mm Stärke dieselben Dienste leisten wie Platindrähte und obendrein ein größeres Verwendungsgebiet besitzen als letztere. Das Material besteht nicht aus reiner Magnesia, sondern aus derselben Masse, welche zur Herstellung der Träger von Glühstrümpfen dient. Dieses Material ist bekanntlich relativ sehr widerstandsfähig und unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von Gerätschaften aus reiner Magnesia, welche nicht nur ziemlich zerbrechlich, sondern vor allem auch sehr empfindlich gegen jeden schroffen Temperaturwechsel sind²⁾. Mit der Magnesiamasse, aus welcher die Glühstrumpfträger hergestellt werden, hatte ich dagegen schon früher für ähnliche Zwecke gute Erfahrungen gemacht³⁾, und es lag daher der Gedanke nahe, diese wohlfeile Kom-

¹⁾ Ob noch ein anderes Hydrat in Frage kommt, soll später untersucht werden.

²⁾ Vergl. E. Wedekind, Ch. Z. 1906, Nr. 29; Gerätschaften aus reiner Magnesia sind auch ziemlich teuer.

³⁾ Vergl. Ph. Ch. 66, 622 [1909].

position in Form von dünnen Stäbchen für analytische Operationen zu benutzen.

Ein gewöhnlicher Glühstrumpfträger eignet sich schon sehr gut zum Ausführen von Flammenreaktionen — namentlich in der Vorlesung —, da die technische Magnesiamasse an sich nach kurzem Ausglühen die Bunsenflamme nicht mehr färbt.

Die auf meine Veranlassung von der Vereinigten Magnesia-Co. und Ernst Hildebrandt A.-G. in Berlin-Pankow hergestellten Magnesiestäbchen sind 1 mm dick und ca. 15 cm lang; sie werden für den praktischen Gebrauch in einen Korkstopfen gesteckt, der zu einem Probiergläschen paßt. Dieses dient zum Schutz des Stäbchens und wird zweckmäßig auf dem Reagensgestell aufbewahrt, wo es jederzeit zum Gebrauch bereit ist. Nach Ausföhrung einer Reaktion wird das äußerste Ende des Stäbchens — soweit es mit Substanz in Beröhrung gekommen ist — vorsichtig abgebrochen. Da noch Stücke von ca. 1½ cm Länge brauchbar¹⁾ sind, so kanu man mit einem Stäbchen ziemlich viele Reaktionen ausföhren.

Folgende Operationen in der Bunsenflamme gelingen gut mit den Magnesiestäbchen:

1. Flammenfärbungen. Die von den Salzen der Erdalkalien hervorgerufenen Färbungen sind zwar auf Magnesiestäbchen weniger anhaltend, als auf Platindrähten, aber zur Identifizierung der bei qualitativen Analysen vorkommenden Mengen ganz ausreichend.

2. Perlen. Mit Magnesiestäbchen kann man viel größere Borax- und Phosphorsalzperlen herstellen, als mit Platindrähten. Dieser Vorzug macht sich besonders bei dem Nachweis der Kieselsäure durch das »Skelett« bemerkbar. Die Färbungen mit den verschiedenen Metallsalzen sind sehr charakteristisch und heben sich klar von der weißen Unterlage ab. Der Umstand, daß man die von dem Stäbchen abgebrochenen Perlen aufheben kann, ist bei Kontrol-, Probe- und Examensanalysen nicht zu unterschätzen. Zeigt eine Perle nach dem Erkalten oder nach längerem Aufbewahren Sprünge, so kann sie durch Einbringen in die Flamme — mittels einer Pinzette — schnell wieder geklärt werden.

3. Schmelzen. Am Magnesiestäbchen kann man mit sehr kleinen Mengen die gefärbten Schmelzen ausföhren, die sonst auf dem Platinblech oder Porzellandeckel gemacht werden: man erhält die Chromat- und Manganatschmelze in Form von hellgelben bzw. grünen Perlen.

4. Verdampfen. Flüchtige Stoffe lassen sich bequem am Magnesiestäbchen verdampfen; so kann man bei analytischen Operationen niedergeschlagenen Schwefel auf einen Gehalt an nichtflüchtigen Verbindungen prüfen. Auch für die bekannten Beschläge von Arsen, Antimon usw. an der kalten Porzellanschale, die gewöhnlich durch Erhitzen der Proben auf Asbestfäden hergestellt werden, eignen sich die Magnesiestäbchen vorzüglich.

¹⁾ Die Magnesia ist bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter.

Die erwähnten Operationen wurden im hiesigen Laboratorium stets im Gange der Analyse ausgeführt, so daß eine gewisse Gewähr dafür vorhanden ist, daß die Magnesiastäbchen bei den unter diesen Bedingungen vorhandenen Quantitäten brauchbar sind.

Ein Magnesiastäbchen von der angegebenen Länge wird sich auf etwa 1—1½ Pfennig stellen. Die Ersparnis für den Praktikanten gegenüber dem Platindraht wird also nicht unbeträchtlich sein, zumal letzterer bekanntlich ebenfalls stark dem Verbrauch unterliegt.

Endlich sei erwähnt, daß für Flammenfärbungen in der Vorlesung sich etwas dickere Stäbchen mit schaufelartigem Ansatz gut bewährt haben; diese eignen sich auch an Stelle von Platinlöffeln, -ringen usw. zur Erzeugung von Natriumflammen bei optischen Arbeiten.

Straßburg, im Januar 1912.

50. J. v. Braun und O. Kruber: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. III.

(Amidosäuren, Nitroverbindungen, Aldehyde.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Januar 1912.)

In der II. Abhandlung über fettaromatische¹⁾ Synthesen haben wir die Reihe von Alkoholen $C_6H_5 \cdot (CH_2)_x \cdot OH$, vom Phenylbutylalkohol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot OH$, bis zum Phenylheptylalkohol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot OH$, herauf beschrieben und die bemerkenswerte Tatsache hervorgehoben, daß der bei den niederen Gliedern sehr intensive Geruch mit zunehmender Länge der Polymethylenkette ganz sukzessive abnimmt, und daß zugleich die Qualität des Geruches sehr deutliche Oszillationen zeigt. Da bei Aldehyden die Geruchseigenschaften im allgemeinen in noch viel stärkerem Maße als bei den zugehörigen Alkoholen zutage treten, so schien es uns bei der Fortführung unserer synthetischen Versuche in der fettaromatischen Reihe, von der wir einigen Aufschluß über die noch rätselhaften Zusammenhänge zwischen Konstitution und Geruch erwarten, in erster Linie geboten, die den fettaromatischen Alkoholen entsprechenden Aldehyde zu isolieren und auch hier den Veränderungen des Geruchs bei variierender Länge der Kohlenstoffkette nachzugehen.

Wir zweifelten nicht daran, daß von den vielen, in früherer und neuerer Zeit für die Aldehydgewinnung ausgearbeiteten Methoden irgend eine sich bequem würde anwenden lassen und die gewünschten

¹⁾ B. 44, 2868 [1911].

Verbindungen in greifbarer Menge liefern. In dieser Erwartung sahen wir uns aber getäuscht. Wir sind, nachdem wir die meisten dieser Methoden geprüft haben, zur Überzeugung gekommen, daß mit ihnen in der fettaromatischen Reihe nicht viel anzufangen sei, und konnten unser Ziel erst erreichen, als wir eine in Vergessenheit geratene Beobachtung Konowaloffs über die Bildung von Aldoximen aus primären Nitroverbindungen¹⁾ aufgriffen: wie die Dinitroverbindungen der Fettreihe, die parallel mit den fettaromatischen Verbindungen von uns untersucht wurden, über die aber aus äußeren Gründen bereits kurz berichtet worden ist²⁾, lassen sich auch Nitro-Verbindungen von der Formel $C_6H_5.(CH_2)_x.NO_2$ unter geeigneten Bedingungen recht bequem über die Oxime $C_6H_5.(CH_2)_{x-1}.CH:N.OH$ in die Aldehyde $C_6H_5.(CH_2)_{x-1}.CHO$ überführen, und so konnten wir endlich die sämtlichen Glieder dieser Reihe vom Hydrozimaldehyd $C_6H_5.(CH_2)_2.CHO$ bis zum Phenylönanthol $C_6H_5.(CH_2)_6.CHO$ herauf isolieren. — Um das im Folgenden wiedergegebene experimentelle Material übersichtlicher zu gliedern, schicken wir dem Haupt-Kapitel (III), in dem wir die Gewinnung und Eigenschaften der fettaromatischen Aldehyde schildern, einen Abschnitt (II) voraus, in welchem in Kürze alle unsere ohne Erfolg verlaufenen Darstellungsversuche beschrieben werden, und diesem geht endlich noch ein Abschnitt (I) voran mit der Beschreibung zweier zur γ -Phenyl- α -aminobuttersäure $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(NH_2).CO_2H$ homologer Aminosäuren, die wir — und zwar auch ohne besonderen Erfolg — versucht haben, durch Abbau in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde zu verwandeln.

I. Die zwei höheren Homologen der γ -Phenyl- α -aminobuttersäure.

Von den fettaromatischen α -Aminosäuren mit einer unverzweigten Kohlenstoffkette ist bis jetzt außer dem Phenylalanin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, nur die α -Amino- γ -phenylbuttersäure, $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(NH_2).CO_2H$, bekannt, welche von Knoop und Hoessli³⁾ aus Phenyl- α -ketobuttersäure $C_6H_5.(CH_2)_2.CO.CO_2H$ durch Oximierung und Reduktion und von E. Fischer und W. Schmitz⁴⁾ aus β -Bromäthylbenzol $C_6H_5.(CH_2)_2.Br$ durch Kondensation mit Malonester, Verseifung, Bromierung, Kohlensäure-Abspaltung und Behandlung der α -Bromphenylbuttersäure $C_6H_5.(CH_2)_2.CHBr.CO_2H$ mit Ammoniak⁵⁾ gewonnen worden ist.

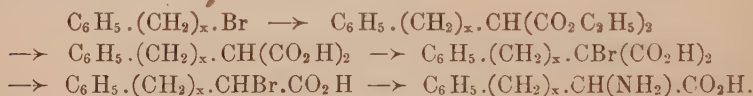
¹⁾ C. 1899, I, 597, 1074. ²⁾ B. 44, 2526 [1911].

³⁾ B. 39, 1477 [1906].

⁴⁾ B. 39, 2208 [1906].

⁵⁾ Vergl. weiter unten die schematische Darstellung in Formeln.

Für die Darstellung der Homologen der Phenylaminobuttersäure stand uns, da ihre Synthese über die Aldehyde natürlich nicht in Betracht kam, entweder der Weg über die α -gebromten Homologen der Phenylbuttersäure oder der Weg über die entsprechenden Ketonsäuren zur Verfügung. Wie demnächst gezeigt werden wird, sind zwar die letzteren unter richtigen Versuchsbedingungen ohne allzu große Schwierigkeiten zu erhalten, und wir zweifeln nicht, daß sie sich ganz entsprechend der Phenylketobuttersäure in α -Aminosäuren werden überführen lassen. Nachdem wir indessen schon früher durch gelegentliche kleine Versuche festgestellt hatten, daß die α -gebromten Säuren der fettaromatischen Reihe sich recht glatt gewinnen lassen, haben wir uns fürs erste ihrer allein als Ausgangsmaterial bedient. Dabei fanden wir, daß diese gebromten Säuren — ganz entsprechend der β -Phenyl- α -brompropionsäure von E. Fischer¹⁾ — sich besser aus den mit Hilfe von Malonester zugänglichen Dicarbonsäuren als aus den früher von uns beschriebenen Monocarbonsäuren darstellen lassen, so daß sich das folgende Schema für die Synthese einer Aminosäure $C_6H_5.(CH_2)_x.CH(NH_2).CO_2H$ ergibt:



Phenylpropylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$, lieferte so Phenyl-amino-valeriansäure, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$, Phenylbutylbromid $C_6H_5.(CH_2)_4.Br$ Phenyl-amino-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2H$ (mit rund 50 % Ausbeute), und zweifellos werden die von uns kürzlich zugänglich gemachten höheren Bromide sich ebensogut für die Synthese der Homologen der Phenyl-amino-capronsäure eignen. Wir haben uns fürs erste mit der Synthese der zwei erwähnten Glieder dieser Reihe begnügt, nachdem sich gezeigt hat, daß unser momentanes Hauptziel — eine bequeme Darstellung der Aldehyde — sich mit ihrer Hilfe nicht erreichen ließ.

γ -Phenylpropyl-malonsäure-diäthylester,
 $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$.

Wird Phenylpropylbromid (1 Mol.) zu einer alkoholischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ At. Natrium und $1\frac{1}{2}$ Mol. frisch destilliertem Malonester zugesetzt und der Kolben auf dem Wasserbad vorsichtig angewärmt, so setzt sehr bald eine stürmische Reaktion ein, und das meiste Brom scheidet sich in kurzer Zeit als Bromnatrium ab. Um die Umsetzung zu Ende zu führen, erwärmt man noch sechs Stunden auf dem siedenden

¹⁾ B. 37, 3062 [1904].

den Wasserbade, setzt reichlich Wasser zu, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert im Vakuum. Nach einem aus unverbrauchtem Malonester bestehenden Vorlauf destilliert bei 180—196° (13 mm) eine wesentlich aus γ -Phenylpropyl-malonsäure-diäthylester bestehende Fraktion, während ein geringer, höher siedender Rückstand im Kolben zurückbleibt. Beim nochmaligen Fraktionieren geht der substituierte Malonester im wesentlichen bei 189—194° (13 mm) als farbloses, fast geruchloses, auch beim längeren Abkühlen nicht fest werdendes Öl über.

0.1862 g Sbst.: 0.4684 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 69.06, H 7.88.

Gef. » 68.60, » 7.98.

Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

γ -Phenylpropyl-malonsäure, C₆H₅·(CH₂)₃·CH(CO₂H)₂,

entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man den Ester mit der doppelten Gewichtsmenge wäßriger Kalilauge vom spez. Gewicht 1.35 unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und häufig umschüttelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Verseifung beendet; man kühlt gut ab, übersättigt mit 20-prozentiger Salzsäure, nimmt die als gelbes Öl ausfallende substituierte Malonsäure mit Äther auf und läßt nach dem Verdunsten des Äthers in der Kälte stehen. Dabei erstarrt sie vollständig zu einer weißen Krystallmasse, die außer in Ligroin sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst und durch einmaliges Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit Petroläther analysenrein gewonnen werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

0.2054 g Sbst.: 0.4896 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.86, H 6.30.

Gef. » 65.01, » 6.40.

Daß der Säure die oben angenommene Struktur zukommt, die Malonester-Kondensation demnach beim Phenylpropylbromid ganz normal verläuft, konnte zunächst dadurch gezeigt werden, daß die Verbindung beim schnellen Überdestillieren im Vakuum unter Kohlensäure-Abspaltung glatt in die bei 57° schmelzende δ -Phenyl-valeriansäure, C₆H₅·(CH₂)₄·CO₂H, überging (Mischprobe); ferner folgt dies auch daraus, daß der aus ihr über die Phenylamidovaleriansäure erhaltene Aldehyd (vergl. Abschnitt II) sich mit dem aus Phenylnitrobutan (Abschnitt III) gewonnenen γ -Phenyl-butyr aldehyd,

C₆H₅·(CH₂)₃·CHO,

identisch erwies.

γ -Phenylpropyl- α -brom-malonsäure,
 $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CBr(CO_2H)_2$,

entsteht — entsprechend den von Fischer dargestellten gebromten Malonsäuren —, wenn die Phenylpropylmalonsäure in der 10-fachen Menge reinen Äthers gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol. Brom versetzt wird. Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes setzt sofort die Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach einstündigem Stehen wird Wasser und zur Entfernung des unverbrauchten Broms etwas schweflige Säure zugesetzt und die nach Verdampfen des Äthers in farbloser Form zurückbleibende gebromte Säure aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 135—136°.

0.1706 g Sbst.: 0.1052 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.30.

Die Ausbeute an der analysenreinen Substanz beträgt 81 % (auf die Phenylpropylmalonsäure bezogen).

δ -Phenyl- α -brom-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH.Br.CO_2H$.

Wenn man die Phenylpropyl-brommalonsäure im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich die Hauptmenge unter Kohlensäureabspaltung zwischen 195° und 210° (15 mm Druck) als gelbes Öl, es bleibt aber etwa ein Fünftel als dunkler, zersetzter Rückstand im Kolben. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen fast vollständig und besteht im wesentlichen aus der in der Überschrift genannten Säure; diese ist aber nicht analysenrein und enthält schwer zu entfernende Produkte einer weitergehenden Zersetzung. Ganz frei von Beimengungen erhält man die Verbindung in sehr einfacher Weise, wenn man die gebromte Malonsäure vorsichtig über den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erhitzt und die Schmelze nach dem Festwerden auf Ton preßt; sie schmilzt dann scharf bei 85° und ergab bei der Analyse:

0.2128 g Sbst.: 0.4016 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$C_{11}H_{13}O_2Br$. Ber. C 51.36, H 5.05.

Gef. » 51.46, » 5.32.

Wenig bequem gestaltet sich die Gewinnung der Phenylbrom-valeriansäure aus der Phenylvaleriansäure; wenn man diese in der üblichen Weise zu bromieren versucht, resultieren meist Produkte von unscharfem Schmelzpunkt und höherem Bromgehalt, die wahrscheinlich dadurch zustande kommen, daß auch der aromatische Kern teilweise der Bromierung unterliegt, ganz so, wie dies z. B. von dem einen von uns früher¹⁾ bei der Phenoxycaprönsäure, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5$.

¹⁾ B. 42, 839 [1909].

CO_2H , beobachtet wurde. Da die Phenylvaleriansäure nicht leichter zugänglich ist¹⁾ als die Phenylpropylmalonsäure, so haben wir auf das Herausarbeiten der richtigen Bedingungen für das Bromieren der ersteren keine Mühe weiter verwendet.

δ -Phenyl- α -amino-valeriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Wenn man die gebromte Phenylvaleriansäure mit der fünffachen Menge konzentrierten wäßrigen Ammoniaks im Rohr auf 100° erhitzt, so ist nach mehreren Stunden der Ersatz des Broms gegen den Aminrest ein vollständiger, und die Hauptmenge der Aminosäure scheidet sich beim Erkalten in schön krystallinischer Form ab. Der kleine Rest wird durch Eindampfen des Filtrats und Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser gewonnen. Wie die Phenylamidobuttersäure ist die Phenyl-amido-valeriansäure in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heißem Wasser löslich, wird aber im Gegensatz zur Phenylamidobuttersäure ziemlich leicht von Alkohol aufgenommen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser stellt sie weiße, fettig glänzende Blättchen dar, die bei 199° sintern und bei 203 — 206° schmelzen. Die Ausbeute aus unreiner — durch Destillation gewonnener — Phenylbromvaleriansäure betrug 70% ; sie wird — wie in der unten beschriebenen Capronsäure-Reihe — sich wahrscheinlich bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials noch steigern lassen.

$0.1379 \text{ g Sbst.: } 0.3416 \text{ g CO}_2, 0.0980 \text{ g H}_2\text{O. — } 0.1530 \text{ g Sbst.: } 10.1 \text{ ccm N (} 18^\circ, 758 \text{ mm).}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.00, » 8.00, » 7.39.

Die Säure besitzt einen faden, nur ganz wenig süßen Geschmack.

Ihr Kupfersalz wurde durch Auflösen der Säure in der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, Erhitzen der Lösung bis zum Sieden und Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung als flockiger, hellblau gefärbter, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gewonnen:

$0.1598 \text{ g Sbst.: } 0.0277 \text{ g CuO.}$

$(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$. Ber. Cu 14.2. Gef. Cu 13.8.

Das β -Naphthalinsulfo-Derivat entsteht in der üblichen Weise als weißer, fester Körper und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nach vorhergehender Sinterung bei 83° .

$0.1558 \text{ g Sbst.: } 5.1 \text{ ccm N (} 19^\circ, 742 \text{ mm).}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$. Ber. N 3.66. Gef. N 3.65.

δ -Phenylbutyl-malonsäure-diäthylester,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

wird unter Anwendung von Phenylbutylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{Br}$, und Malonester genau so wie der niedere homologe Ester dargestellt. Er

¹⁾ Vergl. B. 43, 2837 [1910].

destilliert beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes, nachdem im Vorlauf (unterhalb 100°) der unverbrauchte Malonester übergegangen ist, in einer Ausbeute von 65 % bei 215—218° (11 mm Druck) — und unter Hinterlassung eines nur unbedeutenden, höher siedenden Rückstandes — als farbloses, fast geruchloses Öl über.

0.1874 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.1406 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₄. Ber. C 69.85, H 8.22.

Gef. » 69.59, » 8.39.

δ-Phenylbutyl-malonsäure, C₆H₅·(CH₂)₄·CH(CO₂H)₂.

fällt, nachdem der Ester wie in der Phenylpropyl-Reihe durch Alkali verseift worden ist, auf Säurezusatz sofort in fester Form aus, löst sich leicht in Äther, Alkohol, heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser und Ligroin und krystallisiert aus Wasser oder aus Benzol-Ligroin in schönen Nadeln vom Schmp. 111°. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen.

0.1714 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.1049 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.10, H 6.78.

Gef. » 66.22, » 6.85.

δ-Phenylbutyl-α-brom-malonsäure, C₆H₅·(CH₂)₄·CBr(CO₂H)₂, entsteht in noch besserer Ausbeute (93 %) als die Phenylpropyl-brommalonsäure, wenn man die bei dieser letzteren angegebenen Bedingungen innehält. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in weißen Blättchen, die bei 121° sintern und bei 123—124° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1894 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.

C₁₃H₁₅O₄Br. Ber. C 49.52, H 4.76, Br 25.39.

Gef. » 49.67, » 4.51, » 25.12.

Im Gegensatz zur α-Brom-δ-phenylvaleriansäure hat sich die

ε-Phenyl-α-brom-capronsäure, C₆H₅·(CH₂)₄·CHBr·CO₂H.

nicht in festem Zustand isolieren lassen. Man erhält sie — einerlei, ob die Phenylbutylbrommalonsäure bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum bis zur Beendigung der Kohlensäure-Abspaltung auf ca. 125° erhitzt wird, oder ob sie hinterher noch einer Vakuumdestillation unterworfen wird (sie geht unter 12 mm Druck bei 210—230° über) in Form eines gelben Öls, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, aber die recht reine gebromte Monocarbonsäure darstellt und für die Gewinnung der Amidosäure Verwendung finden kann. Weniger rein erhält man leider die Verbindung, wenn man die aus dem leicht

zugänglichen ε -Phenyl-amylochlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl^1)$, gewinnbare ε -Phenyl-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_5.CO_2H$, zu bromieren versucht: wie bei der Phenylvaleriansäure (vergl. S. 388) geht auch hier die Bromierung leicht zu weit, so daß es sicherer erscheint, für die Synthese der Phenylamidocapronsäure das bedeutend weniger leicht zugängliche Phenylbutylbromid und die Phenylbutylmalonsäure als Ausgangsmaterial zu nehmen.

ε -Phenyl- α -amido-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(NH_2).CO_2H$, wird am schnellsten gewonnen, wenn man die Phenylbutyl-brommalonsäure im Vakuum bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung schmilzt, mit der 5-fachen Menge konzentrierten Ammoniaks übergießt und etwa 4 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt. Die als dicker Krystallbrei abgeschiedene Hauptmenge der Amidosäure wird abgesaugt, der kleine Rest aus dem Filtrat durch Eindampfen und Zusatz von Wasser isoliert und die schon fast ganz reine Verbindung durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser vollends gereinigt. Sie stellt weiße, fettig glänzende Blättchen dar, die bei 227° sintern und zwischen 237° und 242° unter Braunfärbung schmelzen, ist in Wasser noch schwerer löslich als die Phenylamidovaleriansäure (1 g löst sich in 7 l kalten und 600 ccm kochenden Wassers), noch leichter löslich dagegen in Alkohol und besitzt gleichfalls einen faden Geschmack. Die Ausbeute an der ganz reinen Verbindung beträgt ca. 80%, auf die Phenylbutyl-brommalonsäure bezogen, also fast 50% in Bezug auf das Phenylbutylbromid.

0.1628 g Sbst.: 0.4136 g CO_2 , 0.1236 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 9.7 ccm N (22° , 754 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.28, » 8.48, » 7.10.

Das Kupfersalz der Säure stellt wie in der niederen Reihe einen hellblau gefärbten, flockigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag dar.

0.1818 g Sbst.: 0.0310 g CuO .

$(C_{12}H_{16}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 13.67. Gef. Cu 13.65.

Das β -Naphthalinsulfo-Derivat stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. $112-113^\circ$ dar.

0.2002 g Sbst.: 6.5 ccm N (20° , 759 mm).

$C_{22}H_{22}O_4NS$. Ber. N 3.53. Gef. N 3.69.

II. Versuche zur Darstellung fettaromatischer Aldehyde nach bereits bekannten Methoden.

Zu den zwei, seit längerer Zeit bekannten, allgemeinen Gewinnungsmethoden für Aldehyde mit nicht aromatisch gebundener CHO -Gruppe,

¹⁾ B. 43, 2837 [1910].

nämlich der Oxydation primärer Alkohole und der Destillation der Erdalkalisalze von Säuren mit Ameisensäuren Salzen, sind in neuerer Zeit eine Reihe anderer Verfahren hinzugekommen, die teils auf einer Reduktion von Säuren und Säurederivaten beruhen (Henle¹⁾, Merling²⁾, Staudinger³⁾, Weyl⁴⁾), Mettler⁵⁾, teils eine Dehydratation von 1.2-Glykolen und Isomerisation von α -Oxyden zu Hilfe nehmen (Béhal und Sommelet⁶⁾, Stoermer⁷⁾, Fournneau und Tiffeneau⁸⁾, Wallach⁹⁾), teils den Abbau kohlenstoffreicherer Oxysäuren (Blaise¹⁰⁾, vergl. auch Baeyer¹¹⁾), Amidosäuren (Langheld¹²⁾) oder Olefine (Harries¹³⁾) benutzen, teils endlich die Aldehyde synthetisch aus Halogenverbindungen, Magnesium- und Ameisensäurederivaten aufbauen (z. B. Gattermann und Maffezolli¹⁴⁾, Tschitschibabin¹⁵⁾, Bouveault¹⁶⁾, Houben und Dörscher¹⁷⁾, Bodroux¹⁸⁾).

Von allen diesen Methoden, die zum Teil nur in sehr geringem Umfang auf ihre Anwendbarkeit bisher geprüft worden sind, schieden für die von uns beabsichtigte Darstellung der fettaromatischen Aldehyde von vornherein aus: 1. Die Oxydation von Alkoholen, die bekanntlich nur bei leicht flüchtigen Aldehyden erträgliche Ausbeuten liefert. 2. Die Kalksalzdestillation, die schon beim Hydrozimtaldehyd und einigen ihm nahe stehenden Aldehyden mit außerordentlich geringer Ausbeute verläuft¹⁹⁾ und 3. die Darstellung von Aldehyden aus Glykolen und Olefinen, da wir in der fettaromatischen Reihe bislang noch nicht über das nötige Ausgangsmaterial verfügen. Auch der Zerfall von α -Oxysäuren bei höherer Temperatur schien uns bei unseren ziemlich hochmolekularen Verbindungen wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten, und so wandten wir uns vor allem der Frage zu, inwieweit 1. die Reduktionsmethode von Merling, 2. die Aufbauethoden von Tschitschibabin, Bouveault und Houben und 3. die Abbaumethode von Langheld eine Anwendung in der fettaromatischen Reihe zulassen. Die Versuche erstrebten teils die Gewinnung von Phenylbutyraldehyd, $C_6H_5.(CH_2)_3.CHO$, teils von Phenyl-valeraldehyd, $C_6H_5.(CH_2)_4.CHO$.

¹⁾ B. **35**, 3039 [1902]; **38**, 1362 [1905]. ²⁾ B. **41**, 2064 [1908].

³⁾ B. **41**, 2217 [1908]. ⁴⁾ B. **41**, 4147 [1908]. ⁵⁾ B. **41**, 4148 [1908].

⁶⁾ Bl. [3] **31**, 300 [1904]. ⁷⁾ B. **38**, 2288 [1905].

⁸⁾ C. r. **140**, 1595 [1905]. ⁹⁾ A. **340**, 14 [1905]; **347**, 321 [1906].

¹⁰⁾ C. r. **138**, 967 [1904]. ¹¹⁾ B. **30**, 1962 [1897]; **31**, 2106 [1898].

¹²⁾ B. **42**, 2360 [1909]. ¹³⁾ A. **343**, 311 [1905]; **374**, 288 [1910].

¹⁴⁾ B. **36**, 4152 [1903]. ¹⁵⁾ B. **37**, 186 [1904].

¹⁶⁾ Bl. [3] **31**, 1322 [1904]. ¹⁷⁾ B. **40**, 4576 [1907].

¹⁸⁾ C. r. **138**, 700 [1904].

¹⁹⁾ Vergl. W. v. Miller und Rohde, B. **23**, 1079 [1890]; E. Fischer und Hoffa, B. **31**, 1992 [1898].

1. Nach dem außerordentlich eleganten, in der hydroaromatischen Reihe von Merling ausgearbeiteten Verfahren wird eine Säure $R.CO_2H$ in das Diphenylamidin, $R.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, verwandelt, dieses zum diphenylierten Diamin, $R.CH(NH.C_6H_5)_2$, reduziert und letzteres hydrolytisch in Aldehyd $R.CHO$ und 2 Mol. Anilin gespalten. Wenn man Phenylbuttersäurenitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$, nach dem Pinnerschen Verfahren in absolut-alkoholischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff (1 Mol.) behandelt, so beginnt alsbald eine Verdickung der Flüssigkeit unter Bildung des salzsauren Imidoäthers, $C_6H_5.(CH_2)_3.C(:NH).OC_2H_5.HCl$; man fällt nach dreitägigem Stehen das Chlorhydrat durch Zusatz von ganz trockenem Äther aus, saugt die recht hygroskopische Verbindung ab und erwärmt zur Überführung in das Diphenylamidin 6 Stunden lang mit Alkohol und 3 Mol. Anilin auf dem Wasserbade. Nach Abblasen des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf bleibt das Amidin, $C_6H_5.(CH_2)_3.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, als braunes Öl zurück, das nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen mit Natriumsulfit und Abdestillieren des Äthers beim Stehen im Vakuum zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach gutem Abpressen auf Ton bei $81-82^\circ$. Die Ausbeute (auf das Ausgangsnitril bezogen) beträgt 60 %.

0.1916 g Sbet.: 15.5 ccm N (18° , 766 mm).

$C_{22}H_{22}N_2$. Ber. N 8.95. Gef. N 9.37.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert das Amidin ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, basisches, dickes Öl, das aller Wahrscheinlichkeit nach im wesentlichen aus dem Diamin, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(NH.C_6H_5)_2$, besteht, sich aber als weder destillierbar, noch krystallisierbar erwies.

Versetzt man es mit verdünnter Schwefelsäure und treibt Wasserdampf durch, so erhält man wenige Tropfen des in Abschnitt III beschriebenen Phenylbutyraldehyds, während der Rest als dickes, zähes, nicht entfernt nach Aldehyd riechendes Öl im Rückstand bleibt; vielleicht findet hier statt einer Hydrolyse im wesentlichen der auch schon von Merling beobachtete Zerfall des Diamins in Anilin und Schiffsche Base statt.

2. Wird nach Tschitschibabin resp. Bodroux Phenyl-propylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ mit Magnesium umgesetzt, dann Orthoameisensäureester (1 Mol.) zugefügt, der Äther abdestilliert, der Rückstand 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Masse mit verdünnter Säure zersetzt und ihr ätherischer Auszug fraktioniert, so erhält man neben einem bedeutenden Vorlauf (unterhalb von 100°) bei ca. 200° (20 mm) eine nicht ganz dem dritten Teil des angewandten Bromids entsprechende Fraktion, die zweifellos das erwartete Acetal, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(OC_2H_5)_2$, mit enthält, aber bei der Destillation starke Zersetzung erleidet und überdies stark bromhaltig ist. Wenn man sie zur Verseifung 2 Stunden lang mit 3-proz. Schwefelsäure kocht, so liefert sie nur ganz geringe Mengen von Phenylbutyraldehyd, und nicht anders wird das Resultat, wenn derselbe Versuch mit Phenylbutylbromid, Magnesium und Orthoameisensäureester angestellt wird.

Ganz anders dagegen fällt das Resultat aus, wenn man nach Houben Methyl-formanilid, $H.CO.N(CH_3).C_6H_5$, als Ameisensäure-Komponente

benutzt. Man erhält bei Anwendung von Phenylpropylbromid nach dem üblichen Zersetzen der Reaktionsmasse neben Methylanilin ein Öl, das neben Vor- und Nachlauf eine bedeutende, einheitlich bei 135—140° siedende Fraktion liefert; diese siedet zwar nur wenig höher als der Phenylbutyraldehyd (vergl. Abschnitt III), besitzt aber weder den Geruch noch die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses letzteren (gef. C 73.98 und 73.80, H 7.87 und 7.89; ber. C 81.1 und H 8.1) und stellt offenbar etwas ganz anderes dar.

3. Etwas günstiger, wenn auch nicht in einer uns einigermaßen befriedigenden Weise fielen die Versuche aus, die α -Amidosäuren der fettaromatischen Reihe nach Langheld zu Aldehyden abzubauen. Läßt man tropfenweise eine Lösung von Natriumhypochlorit (1 Mol.) zu einer kochenden, wäßrigen Lösung von δ -Phenyl- α -amido-valeriansäure resp. ϵ -Phenyl- α -amido-capronsäure zutreten und leitet gleichzeitig Wasserdampf durch, so verflüchtigen sich in beiden Fällen greifbare Mengen des Aldehyds: der aus der niederen Säure entstehende γ -Phenylbutyraldehyd,



wurde quantitativ in Form seines in Abschnitt III beschriebenen Semicarbazons vom Schmp. 104° gefaßt; es zeigte sich, daß er in völlig reiner Form, aber nur in einer Ausbeute von etwas über 20% gebildet wird. Ungünstiger gestaltet sich die Sache bei der Phenyl-amido-capronsäure: die Ausbeute an δ -Phenyl-valeraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CHO}$, ist noch geringer, und der Aldehyd selber so wenig rein, daß sein charakteristischer Citronengeruch gar nicht deutlich in die Erscheinung tritt. Noch höher gingen wir infolgedessen in der homologen Reihe gar nicht herauf.

III. Darstellung fettaromatischer Aldehyde aus Nitroverbindungen.

Primäre Nitroverbindungen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_x\cdot\text{NO}_2$ lassen sich aus Jodiden $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_x\cdot\text{J}$ und Silbernitrit ebenso leicht wie die rein aliphatischen Nitrokörper erhalten. Sie entstehen mit einer Ausbeute, die zwischen 50 und 70% schwankt, während der Rest des Jodids in den entsprechenden Salpetrigsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_x\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$, übergeht, aus dem das Jodid wieder quantitativ regeneriert werden kann. Die fettaromatischen Nitrokörper zeigen vollkommen das chemische Verhalten der rein aliphatischen Glieder, sind auch bis zum Phenylnitroheptan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{NO}_2$, herauf unzersetzt destillierbar und lassen sich, wie die kürzlich beschriebenen aliphatischen Dinitroverbindungen, mit Zinnchlorür und Salzsäure zu den entsprechenden Oximen reduzieren. Wegen der geringen Kristallisationsfähigkeit dieser letzteren isoliert man sie zweckmäßig gar nicht erst, sondern verseift direkt zu den Aldehyden, die durch Destillation dann leicht gereinigt werden. Die Ausbeute an Aldehyden beträgt 50—55% der Theorie, bezogen auf das Nitroprodukt,

also (wegen der Rückgewinnung der Jodide aus den Salpetrigsäureestern) fast ebenso viel auch in Bezug auf das Ausgangsjodid¹⁾. Die Charakterisierung der fettaromatischen Aldehyde bietet — namentlich in den höheren Reihen — Schwierigkeiten, da sowohl die Semicarbazone als auch die verschieden substituierten Hydrazone wenig kristallisationsfreudig sind; auch die Analyse der Aldehyde ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden, und bei zweien unter ihnen, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHO})$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CHO}$, war es uns sogar trotz glatter Bildung und einheitlichem Siedepunkt ebensowenig möglich, brauchbare Analysenwerte zu erhalten, wie dies früher beim Diphenylacetaldehyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$, von Zincke und Breuer²⁾ und ganz kürzlich beim Phenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, von Rassow und Burmeister³⁾ der Fall gewesen ist.

Um zunächst die Brauchbarkeit der Nitromethode an einem bekannten Glied der fettaromatischen Reihe auszuprobieren, haben wir das Phenylnitropropan und daraus — mit großer Leichtigkeit — den Hydrozimtaldehyd dargestellt.

γ -Phenyl- α -nitro-propan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{NO}_2$.

Wenn man γ -Jodpropyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{J}$ (1 Mol.), mit dem halben Volumen trocknen Äthers verdünnt, 1.5 Mol. staubtrocknes Silbernitrit portionsweise zusetzt und dann unter zeitweisem Umschütteln 24 Stunden stehen läßt, so ist die Reaktion zu Ende. Man filtriert, wäscht gut mit Äther und fraktioniert im Vakuum: unter 14 mm geht zwischen 115° und 125° fast reines γ -Phenyl-propylnitrit, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$, über (das durch kurzes Behandeln mit Methylalkohol in bekannter Weise in Methylnitrit, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$, und Phenylpropylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{OH}$, umgesetzt werden kann). Dann erhält man bis 145° wenige Tropfen einer Zwischenfraktion und bei 147—148° (11 mm) destilliert schließlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in einer Ausbeute von 66 % das Phenyl-nitro-propan als völlig farb- und geruchloses Öl.

¹⁾ Es ist wohl kaum nötig darauf hinzuweisen, daß der von primären Jodiden über die gesättigten Nitroverbindungen zu Aldehyden führende Weg nichts gemeinsames hat mit dem Bouveault-Wahlischen Aufbau eines Aldehyds aus dem nächst niederen Homologen, dadurch, daß das letztere mit Nitromethan kondensiert, der entstehende Nitroalkohol durch Wasserabspaltung in ein ungesättigtes Nitroprodukt, $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$, verwandelt und letzteres mit Zink und Essigsäure zum gesättigten Oxim, $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{NOH}$, reduziert wird (Bl. [3] **29**, 643 [1903]).

²⁾ A. **198**, 182 [1879].

³⁾ J. pr. [2] **84**, 473 [1911].

0.1814 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 748 mm).

C₉H₁₁NO₂. Ber. C 65.45, H 6.70, N 8.42.
Gef. » 65.10, » 7.09, » 8.30.

Das Natriumsalz ist in Alkohol — im Gegensatz zu den Natrium-Salzen der kürzlich beschriebenen aliphatischen Dinitro-Verbindungen — leicht löslich und wird erst auf Zusatz von Äther zu einer mit der genau äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzten alkoholischen Phenylnitropropan-Lösung als gallertartiger Niederschlag ausgefällt.

0.1870 g Sbst.: 0.0689 g Na₂SO₄.

C₉H₁₀NO₂Na. Ber. Na 12.29. Gef. Na 11.85.

Phenyl-nitro-dibrom-propan, C₆H₅.(CH₂)₂.C(Br₂).NO₂, fällt beim Behandeln der alkalisch-wässrigen Phenylnitropropan-Lösung mit 4 Atomen Brom als Öl aus, das auch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht erstarrt.

0.1872 g Sbst.: 0.2195 g AgBr.

C₉H₉NO₂Br₂. Ber. Br 49.54. Gef. Br 49.89.

Phenyl-nitro-propan-azobenzol, C₆H₅.(CH₂)₂.C(NO₂):N.NH.C₆H₅, bildet kleine, rote Krystallnadeln vom Schmp. 133—134°, die Nitrolsäure der Phenyl-propan-Reihe, C₆H₅.(CH₂)₂.C(:N.OH).NO₂, endlich läßt sich leicht nach dem üblichen Verfahren fest gewinnen, ist in Benzol, Äther, Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 75°.

0.1326 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 750 mm).

C₉H₁₀N₂O₃. Ber. N 14.43. Gef. N 14.15.

Hydrozimaldehyd, C₆H₅.(CH₂)₂.CHO.

Wenn man Phenylnitropropan-Natrium in wässriger Lösung zu einer Lösung von 1.3 Mol. Zinnchlorür in der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure portionsweise unter Kühlung zusetzt und tüchtig umschüttelt, so tritt sofort aldehydartiger Geruch auf. Man neutralisiert gleich mit Soda, äthert — ohne Rücksicht auf das Ungelöste — ergiebig (3—4 Mal) aus und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers ein schon stark nach Aldehyd riechendes, beim Stehen nur teilweise erstarrendes Öl (A). Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Verbindung den richtigen Schmelzpunkt (93—94°) und die Zusammensetzung des Hydrozimt-aldoxims, C₆H₅.(CH₂)₂.CH:NOH.

0.1476 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 764 mm).

C₉H₁₁NO. Ber. N 10.07. Gef. N 9.98.

Die Ausbeute an ihr ist aber eine recht geringe, da das meiste offenbar durch gleichzeitig auf dem Wege der Verseifung gebildeten Aldehyd am Festwerden verhindert wird. Zur Gewinnung des Hydrozimaldehyds verfährt man daher (und dasselbe gilt auch

für die sämtlichen höheren Aldehyde) in der Weise, daß man den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand A gleich mit der etwa 20-fachen Menge 5-prozentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ —1 Stunde am Rückflußkühler kocht, den Aldehyd mit Wasserdampf abtreibt, ausäthert, trocknet und durch Fraktionieren reinigt. Wir erhielten ihn so gleich beim ersten Versuch in einer 60 % betragenden Ausbeute als wasserhelle Flüssigkeit vom charakteristischen blumenartigen Geruch, die unter 16 mm den richtigen Sdp. 110—113° zeigte. Würde das Phenylpropyljodid leichter zugänglich sein, so würde bei der Einfachheit der sämtlichen Operationen diese Darstellungsmethode empfehlenswerter sein, als die von E. Fischer und Hoffa¹⁾ ausgearbeitete, welche die Reduktion des Zimtaldehyd-dimethylacetals, $C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)_2$, zur Grundlage hat.

Wie die sämtlichen, bisher untersuchten Aldehyde reagiert auch der Hydrozimtaldehyd momentan mit dem von J. v. Braun für die Charakterisierung von Aldehyden vorgeschlagenen Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin, $CH_2[C_6H_4.N(CH_3).NH_2]_2$ ²⁾. Das Hydrazon ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 99—100° und eignet sich sehr gut für die Erkennung kleiner Mengen des Hydrozimtaldehyds.

0.1032 g Sbst.: 0.3050 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1324 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 760 mm).

$CH_2[C_6H_4.N(CH_3).N:CH.(CH_2)_2.C_6H_5]_2$. Ber. C 81.1, H 7.4, N 11.5.
Gef. » 80.6, » 7.8, » 11.85.

δ -Phenyl- α -nitro-butan, $C_6H_5.(CH_2)_4.NO_2$,

wird aus δ -Phenyl-butyljodid und Silbernitrit, genau wie das niedere Homologe, erhalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich beim Fraktionieren leicht in das bei 125—130° (15 mm) siedende, zu 50 % entstehende und leicht in Phenylbutylalkohol überführbare Phenylbutylnitrit und in das bei 160—165° siedende, in der gleichen Ausbeute sich bildende Phenylnitrobutan zerlegen. Das letztere ist ein farbloses Öl von nur schwachem Geruch.

0.1958 g Sbst.: 0.4836 g CO_2 , 0.1330 g H_2O . — 0.2160 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 762 mm).

¹⁾ B. 31, 1989 [1908].

²⁾ Vergl. B. 41, 2169, 2604 [1908]; 43, 1495 [1910]; ferner die zahlreichen Angaben in Oppenheims Dissertation »Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde« [Kiel 1911]. — Die Darstellung des Hydrazins ist heute eine recht einfache, da E. Merck seit kurzem das Nitrosamin, $CH_2[C_6H_4.N(CH_3).NO]_2$, in den Handel bringt.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.
Gef. » 67.35, » 7.59, » 7.31.

δ -Phenyl-butyr-aldehyd, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$.

Das in Alkohol gleich dem niederen Homologen leicht lösliche Natriumsalz des Phenylnitrobutans ist an der Luft zerfließlich und schwer zu handhaben. Man benutzt daher zur Reduktion des Nitrokörpers einfach seine wäßrige, durch Zusatz von 1 Mol. Natronlauge und wenigen Tropfen Alkohol hergestellte Lösung und verfährt weiter wie bei der Gewinnung des Hydrozimaldehyds. Das nach der Behandlung mit Zinnchlorür und Verseifung mit Schwefelsäure mit Wasserdampf abgeblasene Öl siedet bis auf einen geringen Rückstand ohne Vorlauf unter 17 mm einheitlich bei $129 - 131^\circ$ und stellt recht reinen Aldehyd dar.

0.1714 g Sbst.: 0.5066 g CO_2 , 0.1284 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 80.64, » 8.38.

Die Verbindung, die in einer 50 % des Nitrokörpers entsprechenden Ausbeute entsteht, riecht etwas schwächer als der Hydrozimaldehyd, nicht unangenehm, aber auch nicht weiter charakteristisch. Mit Semicarbazid verbindet sie sich zu einem sehr schnell fest werdenden Semicarbazon, das aus Holzgeist in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert; es sintert bei 98° und schmilzt zwischen 104° und 105° .

0.0602 g Sbst.: 10.7 ccm N (18° , 749 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O$. Ber. N 20.48. Gef. N 20.14.

Mit Phenylhydrazin wird ein öliges Hydrazon gebildet, mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin entsteht ein erst öliges Kondensationsprodukt, das zwar allmählich fest wird, aber erst nach so langer Zeit völlig erstarrt, daß es sich zur schnellen Identifizierung des Aldehyds nicht eignet.

Beim Behandeln des Phenylbutyr-aldehyds mit Methylalkohol und Salzsäure nach der Methode von E. Fischer wird leicht das Methylacetal, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(OCH_3)_2$, gebildet, das nach der Entfernung unverbrauchten Aldehyds mit Hilfe von Hydroxylamin¹⁾ unter 9 mm bei $121 - 124^\circ$ siedet; es besitzt einen schwachen, ätherartigen Geruch, der ganz mit dem gewöhnlichen Geruch der Acetale übereinstimmt.

0.2406 g Sbst.: 0.6600 g CO_2 , 0.1846 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.28²⁾.
Gef. » 74.80, » 8.70.

¹⁾ Vergl. z. B. Fischer und Giebe, B. 30, 3057 [1897].

²⁾ Der Analyse zufolge enthält das Acetal noch kleine Mengen Aldehyd.

ε -Phenyl- α -nitro-pentan, $C_6H_5.(CH_2)_5.NO_2$,

erhalten aus dem am leichtesten zugänglichen Jodid der fettaromatischen Reihe, dem ε -Phenylamyljodid, $C_6H_5.(CH_2)_5.J$, siedet unter 9 mm bei 161—166° als farb- und geruchlose Flüssigkeit.

0.1968 g Sbst.: 0.4926 g CO_2 , 0.1400 g H_2O . — 0.2096 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.26, » 7.95, » 7.21.

Es entsteht in einer 55 % betragenden Ausbeute, während über 40 % des Jodids als leicht in Phenylamylalkohol überführbare Nitrosoverbindung $C_6H_5.(CH_2)_5.ONO$ (Sdp. 130—135° unter 10 mm Druck) zutage treten.

Das Dibrom-Derivat des Phenyl-nitro-pentans ist, wie die analoge Bromverbindung der Phenylpropanreihe, ein gelbes Öl.

0.1982 g Sbst.: 0.2100 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_2NBr_2$. Ber. Br 45.58. Gef. Br 45.08.

Ölig ist auch die zugehörige Nitrolsäure, und auch die Kupplungsprodukte mit aromatischen Diazoverbindungen zeigen wenig Tendenz zum Krystallisieren.

Der

 δ -Phenyl-*n*-valeraldehyd, $C_6H_5.(CH_2)_4.CHO$,

bildet seines Geruches wegen das interessanteste Glied in der Reihe der fettaromatischen Aldehyde. Man erhält, wenn man Phenyl-nitropentan ganz genau so wie die Phenylbutanverbindung reduziert, verseift und mit Wasserdampf destilliert, ein stark nach Citronen riechendes Öl, das unter Hinterlassung eines höher siedenden (fürs erste von uns nicht untersuchten) Rückstandes unter 10 mm bei 129—131° übergeht. Diese Fraktion, die 52 % des angewandten Phenylnitropentans entspricht, stellt den reinen Aldehyd dar:

0.1690 g Sbst.: 0.5016 g CO_2 , 0.1340 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48, H 8.64,

Gef. » 80.98, » 8.86,

und zeigt, nachdem sie von den höher siedenden Begleitern befreit worden ist, einen Geruch, der zwar etwas weniger stark und auch weniger duftig, wie der des Citrals ist, trotzdem aber außerordentlich an den des Citrals erinnert. Er ist viel ausgeprägter als der gleichfalls citronenartige Geruch des Phenylamylalkohols¹⁾ und haftet mehr. Er geht völlig verloren, wenn man den Aldehyd in der beim niederen Homologen beschriebenen Weise²⁾ mit Methylalkohol und

¹⁾ B. 44, 2867 [1911].

²⁾ Vergl. S. 398.

Salzsäure in das Methylacetal verwandelt. Man erhält dieses als bei 136—139° (11 mm) siedende, farblose, nur ganz schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, deren Analyse uns wie beim Phenylbutyraldehydacetal einen etwas zu hohen Gehalt an Kohlenstoff und einen etwas zu geringen Gehalt an Wasserstoff — augenscheinlich wegen Anwesenheit noch ganz geringer Mengen Aldehyd — geliefert hat.

Für die Erkennung des Phenylvaleraldehyds eignet sich, da sein Oxim, sein Semicarbazon, sein Phenylhydrazon und endlich sein Diphenylmethan-dimethylhydrazon ölig sind, lediglich die Verbindung mit *p*-Nitrophenylhydrazin, die zwar zuerst ölig ausfällt, nach 1 Tag aber fest wird und aus verdünntem Alkohol als hellgelbes, nicht ganz scharf bei 82—84° schmelzendes Pulver erhalten wird.

0.1690 g Sbst.: 21.05 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 13.80.

ζ-Phenyl-α-nitro-hexan, $C_6H_5.(CH_2)_6.NO_2$,

entsteht aus Phenyl-hexyljodid, $C_6H_5.(CH_2)_6.J$, in ganz besonders guter Ausbeute (70%), ist wie die anderen Nitroverbindungen farb- und geruchlos und siedet unter 11 mm Druck zwischen 174° und 178°.

0.1600 g Sbst.: 0.4106 g CO_2 , 0.1225 g H_2O . — 0.2026 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.57, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.98, » 8.56, » 6.38.

Das isomere Phenyl-hexylnitrit, $C_6H_5.(CH_2)_6.O.NO$, zeigt wie gewöhnlich einen niedrigeren Siedepunkt (143—148° unter 11 mm Druck) und läßt sich wie die anderen Salpetrigsäureester durch kurzes Kochen mit Methylalkohol quantitativ in den Phenyl-hexylalkohol verwandeln.

Der

ε-Phenyl-capronaldehyd, $C_6H_5.(CH_2)_5.CHO$,

scheint sich weniger leicht als die anderen Glieder der fettaromatischen Reihe zu bilden; es wird augenscheinlich die Nitroverbindung der Phenylhexanreihe nicht ganz so leicht wie die anderen Nitrokörper durch Zinnchlorür angegriffen, denn wenn man das durch Reduktion und Verseifung erhaltene Rohprodukt mit Wasserdampf behandelt, findet man, daß es sich langsamer verflüchtigt und stickstoffhaltig ist; destilliert man das Übergegangene im Vakuum, so erhält man, nachdem unter 9 mm Druck bei 141—144° der Aldehyd übergegangen ist, bei ca. 170° einen nicht unbedeutenden, aus reinem Phenyl-nitrohexan bestehenden Nachlauf und schließlich — wie in allen übrigen Fällen — einen geringen, noch höher siedenden Rückstand.

Der Phenyl-capronaldehyd, dessen Menge 50% des überhaupt in Reaktion getretenen Phenylnitrohexans entspricht, erwies sich als stickstofffrei, war in Alkalien ganz unlöslich, also durch die Phenylcapronsäure nicht verunreinigt, ergab auch bei wiederholtem Destillieren weder Vor- noch Nachlauf, lieferte aber trotzdem bei einem halben Dutzend Analysen, die von verschiedenen Händen ausgeführt wurden — u. a. auch bei der Verbrennung nach Dennstedt — Werte, die zwar genau auf den Wasserstoffgehalt stimmten, für den Kohlenstoff aber um 1.2—2% zu niedrig waren. Wir haben uns leider mit diesem Resultat begnügen müssen, da wohlcharakterisierte Derivate, aus denen man den Aldehyd event. hätte regenerieren können, nicht zu erhalten waren; wir glauben, wie schon auf S. 395 betont, daß wir es hier (und auch beim weiter unten beschriebenen Phenylönanthol) mit der schon bei zwei anderen fettaromatischen Aldehyden beobachteten Schwerverbrennlichkeit zu tun haben.

Der Geruch des Phenylcapronaldehyds ist schwach, nicht unangenehm, aber ganz ohne charakteristische Merkmale.

η -Phenyl- α -nitro-heptan, $C_6H_5.(CH_2)_7.NO_2$,

bildet sich aus Phenylheptyljodid mit fast 50% Ausbeute und siedet unter 10 mm Druck bei 182—186°.

0.1628 g Sbst.: 0.4136 g CO_2 , 0.1236 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 9.7 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76,
Gef. » 69.28, » 8.48, » 7.10,

während das isomere Phenyl-heptylnitrit, $C_6H_5.(CH_2)_7.O.NO$, wie gewöhnlich einen ca. 20° tiefer liegenden Siedepunkt zeigt (164—166°, 13 mm Druck).

Auch bei der Überführung des Nitrokörpers der Phenylheptanreihe in das

ζ -Phenyl-önanthol, $C_6H_5.(CH_2)_6.CHO$,

zeigte sich wie in der Phenylhexan-Reihe, daß ein Teil der Nitroverbindung unangegriffen bleibt und mit dem Aldehyd zusammen wiedergewonnen wird. Der Aldehyd selber entsteht in einer 53% betragenden Menge, siedet unter 9 mm Druck zwischen 155° und 159° und bietet bei der Analyse die schon beim Phenylcapronaldehyd erwähnten Schwierigkeiten. Wie dieser, besitzt er einen nicht unangenehmen, aber recht schwachen und nicht irgendwie charakteristischen Geruch. Fest gelang es uns, von seinen Derivaten das *p*-Nitrophenylhydrazon nach längerem Stehen zu fassen. Nach mehr-

fachem Umlösen aus verdünntem Alkohol stellt es ein bräunliches Pulver dar, sintert bei 65° und schmilzt zwischen 68° und 70° .

0.1680 g Sbst.: 18.35 ccm N (18° , 766 mm).

$C_{19}H_{23}O_2N$. Ber. N 12.92. Gef. N 12.61.

Vergleicht man die Geruchseigenschaften der fettaromatischen Aldehyde mit denen der Alkohole, so läßt sich eine Analogie zwischen den beiden Reihen insofern erkennen, als bei beiden eine Verlängerung der am aromatischen Kern befindlichen aliphatischen Kette ein sukzessives Schwächerwerden des Geruchs zur Folge hat. Abweichend von den Alkoholen zeigen aber die Aldehyde keine Oszillation in der Qualität ihres Geruches, sondern die ganze Reihe zeichnet sich durch einen gleichmäßigen, leidlich angenehmen, nicht charakteristischen Geruch aus. Nur ein Glied tritt aus dieser Reihe heraus: das ist der δ -Phenyl-*n*-valeraldehyd, der sich in der charakteristischen Nuance seines citralartigen Geruches dem ihm chemisch entsprechenden Phenylamylalkohol zur Seite stellt, so daß zweifellos eine Beziehung zwischen dieser Geruchsnuance und der am Benzolkern befindlichen Fünfkohlenstoffkette vorhanden sein muß. Für weitere Untersuchungen halten wir dies für einen besonders glücklichen Umstand, da gerade die Verbindungen der Phenylamyl-Reihe besonders leicht zugänglich sind und vermutlich die Inangriffnahme derjenigen Aufgabe zulassen werden, die uns nunmehr als nächstes Ziel auf diesem Gebiete winkt: die Untersuchung derjenigen Geruchsänderungen, welche auftreten werden, wenn man nach verschiedenen Richtungen den aliphatischen und den aromatischen Teil des Moleküls verändern wird. Daß schon kleine chemische Veränderungen auf den Geruch von erheblichem Einfluß sein können, ist zwar hier und da beobachtet worden¹⁾, systematisch dürfte aber die Frage wohl kaum bisher in Angriff genommen worden sein.

¹⁾ So z. B. scheint auch das von Fischer und Hoffa (B. 31, 1899 [1898]) aus Hydrozimaldehyd und Acetaldehyd erhaltene ungesättigte Phenyl-pental, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CHO$, keinen ausgesprochenen Geruch zu besitzen.

51. Geoffrey Martin:

Dibenzyl- und Diphenyl-silicole und -silicone.

(Eingegangen am 3. Januar 1912.)

Die erste Untersuchung der Dibenzyl- und Diphenyl-silicole und -silicone ist von Diltthey¹⁾ ausgeführt worden; seine Arbeit wurde dann später von Robison und Kipping²⁾ weiter ausgedehnt. Einer Anregung durch Hrn. Prof. Kipping folgend, habe ich mich in seinem Laboratorium dem eingehenderen Studium dieser und ähnlicher Verbindungen zugewandt; an der experimentellen Bearbeitung des Problems hat sich Hr. Prof. Kipping jedoch nicht beteiligt, so daß ich allein die Verantwortung für die im Folgenden mitgeteilten Ergebnisse zu übernehmen habe. Die erzielten positiven Resultate möchte ich mit seiner Erlaubnis schon jetzt veröffentlichen, da ich mich gezwungen sehe, auf die weitere Ausdehnung der Untersuchung zu verzichten; Hr. Prof. Kipping wird die Versuche jedoch noch fortsetzen.

Überführung der isomeren Dibenzyl-silicole in einander.

Wie bereits Robison und Kipping (l. c.) mitgeteilt haben, existiert das Dibenzyl-silicöl, $\text{Si}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$, in zwei verschiedenen Formen, von denen die eine bei 101° schmilzt und in Ätzkali löslich ist, während die andere sich bereits bei 74° verflüssigt und von Kalilauge nicht aufgenommen wird. Mit der letzteren Modifikation ist die schon früher von Diltthey³⁾ erwähnte Substanz identisch. Sie läßt sich auf Grund der von mir gemachten Beobachtungen auf folgendem Wege in das höher schmelzende Isomere überführen: Man nimmt das tiefer schmelzende Dibenzylsilicöl in möglichst wenig Methyl- oder Äthylalkohol auf und fügt das ungefähr 10-fache Volumen 5-prozentiger Kalilauge hinzu. Hierbei erhält man eine klare Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein dicker, gelatinöser Niederschlag abscheidet, der nach dem Trocknen an der Saugpumpe, zweimaligem Auflösen in Äther und Wiederausfällen mit dem doppelten Volumen leichten Petroläthers bereits erheblich höher als 74° schmilzt und in völlig reinem Zustande erst bei 101° flüssig wird.

Dibenzyl-silicone, $\text{SiO}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Wird eine Lösung des Dibenzylsilicols vom Schmp. 101° in 5-prozentiger Kalilauge mehrere Tage lang der Einwirkung der atmo-

¹⁾ B. **37**, 1139 [1904]; **38**, 4132 [1905].

²⁾ Soc. **93**, 439 [1908].

³⁾ B. **38**, 4135 [1905].

sphärischen Kohlensäure ausgesetzt, so setzt sie eine weiche, klebrige Masse ab, die in Äther, Petroläther, Acetanhydrid und Essigester leicht löslich ist.

Alle Versuche, diesen Stoff in krystallisierter Form zu gewinnen, schlugen fehl, da er sich immer wieder nur als plastische, durchsichtige Masse ausschied. Die bei 100° getrocknete Substanz gab jedoch bei der Analyse befriedigende Werte.

0.1604 g Subst.: 0.0429 g SiO₂.

C₁₄H₁₄OSi. Ber. Si 12.5. Gef. Si 12.6.

Einen ebenfalls stimmenden Wert für Silicium lieferten auch ähnliche glas- oder gelatineartige Präparate, die bei 12-stündigem oder noch längerem Erhitzen von Diphenylsilicol mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° gewonnen worden waren; z. B.:

0.1561 g Subst. (bei 100° getr.): 0.0414 g SiO₂.

C₁₄H₁₄OSi. Ber. Si 12.5. Gef. Si 12.5.

Bei Molekulargewichtsbestimmungen, die ich mit zwei verschiedenen Proben solcher leimartigen Dibenzyl-silicone in Eisessig vornahm, erhielt ich die Werte 290 und 843.

Ein schon durch sein Aussehen von diesen glasartigen Massen vollkommen verschiedenes Dibenzyl-silicon bildete sich, als ich Dibenzyl-siliciummehlorid in verdünntes Ammoniak einfließen ließ und das so gewonnene Produkt mit Kalilauge extrahierte. Hierbei hinterblieb ein weicher, gummiartiger Rückstand, den ich noch alkalifeucht auf Filtrierpapier brachte und dann mehrere Monate an der Luft liegen ließ. Hierbei verwandelte sich das Produkt allmählich in einen festen, weißen Körper, der in Alkohol und Äther unlöslich war, von siedendem Anilin aber aufgenommen wurde. Die gründlich mit Alkohol und Äther ausgewaschene feste Substanz bildete nach dem Trocknen ein weißes, bei ungefähr 200° schmelzendes Pulver, das in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften dem weiter unten beschriebenen hochschmelzenden Diphenylsilicon sehr ähnlich war.

Für die Analyse wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2227 g Subst.: 0.6048 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.1568 g Subst.: 0.4261 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2997 g Subst.: 0.0821 g SiO₂.

C₁₄H₁₄OSi. Ber. C 74.2, H 6.2, Si 12.5.

Gef. » 74.0, 74.1, » 6.3, 6.1, » 12.8.

Die gleiche Substanz konnte ich später dann auch auf dem Wege darstellen, daß ich eine der beiden Modifikationen des Dibenzylsilicols im Ölbade solange auf 140° erhitze, bis sie sich vollständig in das gelatineartige Diphenylsilicon umgewandelt hatte; als ich dann die durchscheinende, glasige Masse mit etwas Methylalkohol enthaltender Kalilauge überschichtete, verwandelte sie sich im Verlauf einiger

Wochen in den weißen festen Körper, der bereits oben beschrieben wurde.

Diphenyl-silicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$.

Unter stetem kräftigem Durchrühren ließ ich eine bestimmte Menge reinen Diphenyl-siliciumchlorids, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, in verdünntes Ammoniak oder auch in Wasser eintropfen. Hierbei setzte sich am Boden des Gefäßes eine weiße Masse ab, die auf einer porösen Platte getrocknet und dann aus Chloroform umgelöst wurde. Die so erhaltene Krystallmasse schmolz bei ungefähr 160° unter Aufschäumen (infolge Abspaltung von Wasser); der Schmelzpunkt schwankte etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens, und in einigen Fällen wurden auch Produkte gewonnen, die sich bereits bei 140° verflüssigten.

Die Substanz wurde bei 100° bis zur Konstanz des Gewichts getrocknet und dann analysiert.

0.1770 g Sbst.: 0.0494 g SiO_2 . — 0.2310 g Sbst.: 0.5590 g CO_2 , 0.0117 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2Si$. Ber. Si 13.12, C 66.5, H 5.5.

Gef. » 13.1, » 66.0, » 5.6.

Das Produkt ist in Äther und Essigester leicht löslich; von Chloroform und Äthylendibromid wird es schwieriger, von leichtem Petroläther und von Schwefelkohlenstoff nur spärlich aufgenommen; Kalilauge löst es dagegen leicht.

Eine bei ungefähr 160° schmelzende Probe der Substanz wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und die Lösung dann mit Essigsäure oder Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein Niederschlag ab, der auf einer porösen Platte getrocknet und dann aus Chloroform, welches ein wenig Essigester enthielt, umgelöst wurde. Die so erhaltene Krystallmasse schmolz unter Aufschäumen schon bei etwa 144° (der Schmelzpunkt erwies sich auch in diesem Fall etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig); das Produkt dürfte allem Anschein nach mit dem von Diltthey¹⁾ beschriebenen Diphenylsilicol identisch sein, für welches sich der Schmp. 139° angegeben findet.

0.1374 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3345 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.1907 g Sbst.: 0.0536 g SiO_2 .

$C_{12}H_{12}O_2Si$. Ber. C 66.5, H 5.5, Si 13.12.

Gef. » 66.4, » 5.6, » 13.2.

Die bei etwa 140° schmelzende Substanz bestand aus kleineren Krystallen, als die erst bei 160° flüssig werdende Modifikation, doch war das allgemeine Aussehen in beiden Fällen das gleiche. Das

¹⁾ B. **37**, 1141 [1904].

tiefer schmelzende Produkt war ferner in Chloroform etwas leichter löslich als das andere; doch sind beide Modifikationen in diesem Solvens nur mäßig löslich. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts gaben beide Zahlen von ungefähr derselben Größenordnung (die Werte lagen zwischen 200 und 270).

Als das bei ungefähr 144° schmelzende Präparat in sehr wenig Methylalkohol gelöst, ein starker Überschuß gewöhnlicher Kalilauge hinzugefügt, 1—2 Minuten auf 30° erwärmt und dann mit Säuren ausgefällt wurde, schied sich eine weiße Masse ab, die nach dem Trocknen auf Ton und Umkrystallisieren den Schmp. 160° aufwies. Beim Schmelzen zeigte sich ebenfalls starkes Aufschäumen, und auch im übrigen schien die Substanz mit dem weiter oben beschriebenen Silicol vom gleichen Schmelzpunkt identisch zu sein. Wurde aber das bei etwa 140° flüssig werdende Silicol in Kalilauge ohne Zugabe von Alkohol gelöst, so fiel es beim Ansäuern unverändert (mit dem Schmp. 139°) wieder aus.

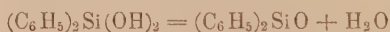
Beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° blieb das bei 140° , wie auch das bei 160° schmelzende Silicol unverändert; steigerte man aber die Temperatur auf mehr als 110° , so verloren beide Substanzarten allmählich Wasser und verwandelten sich in das weiter unten beschriebene, leicht schmelzende Silicon.

Bis zum Flüssigwerden der Substanz war beispielsweise bei einer Probe vom Schmp. 144° erforderlich: 2-stündiges Erhitzen auf 110° oder 15 Minuten langes Erhitzen auf 120° oder 6 Minuten langes Erhitzen auf 130° . Nach dieser Zeit hatte sich dann das leimartige Silicon gebildet.

Das gleiche Verhalten zeigte im allgemeinen auch ein bei 160° schmelzendes Präparat; allerdings schien es, als ob diese Substanz gegenüber hohen Temperaturen etwas widerstandsfähiger war, als die andere.

In Bezug auf den Verlauf der Wasser-Abspaltung wurden auch einige quantitative Versuche durchgeführt:

0.3481 g Diphenylsilicol vom Schmp. ca. 140° verloren bei 3-stündigem Erhitzen auf 100° nur 0.0004 g an Gewicht. Bei 140° betrug der Gewichtsverlust nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. 10% , nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. 11.2% und nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. 13.2% , während sich für die Reaktion:



8.3% berechnen. — 0.1971 g der hierbei erhaltenen glasigen Masse ergaben 0.0624 g SiO_2 , woraus sich für das Präparat ein Silicium-Gehalt von 14.9% berechnet, während die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SiO}$ 14.3% Si erfordert.

Bleibt das Diphenylsilicol mit feuchter, Salzsäure enthaltender Luft in Berührung, so verwandelt es sich im Verlauf einiger Tage in ein klebriges Silicon. Noch nasses, frisch gefälltes Diphenylsilicol, das eine Woche lang mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen wurde, erschien nach dieser Zeit ebenfalls klebrig und war in Kalilauge unlöslich. Dieselbe Veränderung trat schneller ein, wenn man mit ver-

dünnter Salzsäure, die einige Tropfen Methylalkohol enthielt, erwärmte. Die so erhaltenen klebrigen Massen lieferten beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine aus Chloroform krystallisierende Substanz vom Schmp. 188°, die sehr wahrscheinlich mit Diltheys Diphenylsilicon (s. u.) identisch ist.

Versuche, Acetyl- oder Benzoylderivate des Silicols darzustellen, schlugen fehl.

Eine krystallinische Substanz vom Schmp. 100–111° kann man durch Lösen der bereits erwähnten Silicole vom Schmp. 140° bzw. 160° in Eisessig erhalten. Wenn man die Lösung dann nach Verlauf einiger Tage mit Wasser verdünnt und die hierdurch milchig getrübbte Flüssigkeit nochmals einige Tage sich selbst überläßt, so scheidet sich an den Wänden des Gefäßes langsam eine klebrige Masse ab. Bequemer gelangt man zu diesem Produkt, wenn man die ursprüngliche Eisessig-Lösung nach 2-tägigem Stehen in ein Vakuum über Ätzkali bringt; beim Verdunsten der Säure hinterbleibt dann eine viscose Masse. Diese läßt sich durch Umlösen aus Äther in krystallinische Form bringen, doch gelingt dies nicht leicht, da sich hierbei meist nur glasige Massen abscheiden. Schöne Krystalle erhält man durch Aufnehmen solcher glasigen Präparate in Chloroform und Zufügen von soviel Ligroin vom Sdp. 50–80°, daß eben eine leichte wolkige Trübung erscheint. Läßt man dann das Ganze noch 30 Minuten stehen und rührt hiernach kräftig durch, so beginnt eine weiße, krystallinische Masse sich abzuscheiden, aus welcher allmählich schöne, vollkommen rein erscheinende Krystalle hervorgehen. Die durch Absaugen von der viscosen Mutterlauge befreiten Krystalle schmolzen unscharf bei etwa 100° und änderten diesen Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umlösen nicht. Die Krystalle waren in Kalilauge löslich und schäumten, rasch erhitzt, bei 170° auf unter Entwicklung leicht flüchtiger Dämpfe.

Eine mit Ligroin versetzte Chloroformlösung kleiner Mengen der ursprünglichen Krystalle, die in einem bedeckten Becherglase beiseite gestellt worden war, hatte nach einiger Zeit große, durchsichtige, flache Rhomben abgeschieden, die bei 106° schmolzen. Diese Krystalle wurden mit Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Masse dann mit warmem Wasser abgespült, bei 100° getrocknet und schließlich aus Chloroform + niedrig siedendem Ligroin umgelöst. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 110° bzw. nach nochmaligem Umlösen bei 111°.

Diphenyl-silicone, $(C_6H_5)_2SiO$.

Dilthey¹⁾ hat zwei Formen eines trimolekularen Silicons von dieser Zusammensetzung beschrieben. Meine eigenen Versuche führten

¹⁾ B. 38, 4134 [1905].

zur Bestätigung seiner Angaben; in sehr kleinen Quantitäten erhielt ich hierbei auch zwei krystallinische Körper vom Schmp. 125° bzw. 186° , die mit dem Diltheyschen Silicon nicht identisch und wahrscheinlich bisher noch nicht beschrieben sind. Ich habe sie jedoch nicht in genügenden Mengen gewinnen können, um ihre Natur festzustellen.

Zu einem Diphenyl-silicon, das erst oberhalb 360° schmolz, kam ich auf folgenden Wegen:

1. Durch Erhitzen des Diphenylsilicols auf 140° und Überschichten der hierbei erhaltenen leimartigen Massen mit Methylalkohol enthaltender Kalilauge. Im Verlauf von einigen Tagen verwandelte sich der Firnis hierbei in eine weiße Substanz, die in Alkohol und Äther unlöslich war.

2. Die beim Umkrystallisieren des Diphenylsilicols aus Chloroform oder Äther abfallenden Mutterlaugen lieferten beim Eindunsten braune, gummiartige Massen, die sich bei mehrtägigem Stehen mit Methylalkohol enthaltender Kalilauge in einen rahmfarbigen Stoff verwandelten. Wurde letztere Substanz mit Äther extrahiert, so hinterließ sie einen weißen, in Äther unlöslichen Körper. Die in die ätherische Lösung übergegangenen Anteile erwiesen sich nach dem Umlösen aus Ligroin identisch mit dem krystallinischen Silicol von Dilthey, das bei 188° schmilzt.

3. Wird eine Lösung von Diphenylsilicol mehrere Stunden mit Kalilauge auf 100° erwärmt, so scheidet sie allmählich das hochschmelzende weiße Silicon in Form eines Pulvers ab. Kleine Mengen derselben Verbindung werden erhalten, wenn man die Ätzkali-Lösung des Silicols einige Tage der atmosphärischen Kohlensäure aussetzt. Hierbei bildet sich das klebrige, glasartige Silicon gleichzeitig mit gewissen Mengen von Diltheys bei 188° schmelzender Verbindung.

Das weiße Pulver läßt sich dadurch reinigen, daß man es mit Alkohol und Äther extrahiert, wodurch lösliche Verunreinigungen entfernt werden. Das Präparat ist praktisch unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Glycerin und Acetophenon, scheint aber von Essigsäure in kleinen Mengen aufgenommen zu werden; auch in siedendem Phenol ist es etwas löslich. Die Substanz beginnt bei 300° zusammenzubacken, ist aber bei 360° noch nicht flüssig geworden und schmilzt erst unterhalb der dunklen Rotglut.

Verschiedene Proben wurden bei 100° getrocknet und gaben dann bei der Analyse die nachstehenden Zahlen:

I. 0.1767 g Sbst.: 0.4724 g CO_2 , 0.0841 g H_2O . — II. 0.1546 g Sbst.: 0.0473 g SiO_2 . — 0.1537 g Sbst.: 0.4040 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — III. 0.1675 g Sbst.: 0.0505 g SiO_2 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSi}$. Ber. Si 14.3, C 72.6, H 5.0.

Gef. » 14.4, 14.2, » 72.9, 71.9, » 5.2, 5.2.

Phenyl-benzyl-siliciumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$,

wurde auf dem gebräuchlichen Wege dargestellt. Zur Einwirkung auf 70 g Benzyl-siliciumtrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SiCl}_3$ gelangten 54 g Brombenzol und 9 g Magnesium in trockenem Äther. Nachdem die energische Reaktion zu Ende gegangen war, erwärmte ich noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, ließ das Gemisch dann über Nacht stehen und filtrierte die über dem ausgeschiedenen festen Körper stehende Lösung ab. Nach dem Absieden des Äthers wurde die hierbei hinterbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. Unter 74 mm Druck gingen unterhalb 260° 25 g eines bräunlichen Liquidums über; als letzteres nunmehr unter 100 mm Druck von neuem destilliert wurde, zeigte die Hauptmenge den Siedepunkt $240\text{--}250^\circ$; dann stieg das Thermometer rasch auf 260° , bei welcher Temperatur noch eine kleine Menge Flüssigkeit überging. Für den folgenden Versuch benutzte ich die zwischen 240° und 250° aufgesammelten Anteile, die eine farblose, rauchende Flüssigkeit darstellten.

Phenyl-benzyl-silicol, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OH})_2$.

Zur Gewinnung dieses Silicium-Glykols ließ ich das Dichlorid in verdünntes Ammoniak einlaufen, das mittels einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt und durch Rühren in Bewegung erhalten wurde. Hierbei schied sich eine weiße Masse ab, die nach einigen Stunden weich geworden war. Sie wurde in 7-prozentige Kalilauge eingetragen und blieb mit dieser 2 Tage in Berührung. Nach dieser Zeit hatte sich das Ganze in zwei Schichten geschieden: die untere Schicht bestand aus einer dicklichen Masse, die obere aus einer klaren Lösung. Die letztere wurde abgegossen, in einer Kältemischung gekühlt und dann mit Essigsäure neutralisiert. Hierbei fiel ein schwerer, weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und dann auf Ton gestrichen wurde. Das bei 80° schmelzende Präparat wurde in kaltem Chloroform aufgenommen; beim Stehen der Lösung erhielt man nunmehr einen bei 98° schmelzenden, weißen, krystallinischen Körper. Wurde jedoch die Chloroform-Lösung in der Wärme mit Hilfe von leichtem Petroläther ausgefällt, so ergab sich ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der sich bei 100° verflüssigte. Das in Kalilauge vollkommen lösliche Präparat erhöhte bei nochmaligem Lösen und Wiederausfällen seinen Schmelzpunkt auf 104° . In ihrer äußeren Erscheinung gleicht die Substanz sehr dem bei 101° schmelzenden Dibenzyl-silicol. Salzsäure-Dämpfe verwandeln die noch feuchte Verbindung innerhalb einiger Tage in eine dicke, leimartige Masse.

Hendon, bei London.

52. Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf:
Notiz über den Äthylester der Naphthalsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1912.)

Die Naphthalsäure läßt sich nach Graebe¹⁾ nicht direkt esterifizieren, da sie sich in ihr Anhydrid verwandelt. Den Dimethylester haben Behr und Dorp²⁾ aus dem Silbersalz und Jodmethyl, Graebe aus der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat erhalten. Den Diäthylester hat kürzlich Errera³⁾ auf dem Umwege über den Dimethylester durch Kochen mit Äthylalkohol und einer kleinen Menge von Natriumäthylat dargestellt. Er beschreibt ihn als in farblosen Krystallen krystallisierend, die bei 54.5° schmelzen.

Da wir die gleiche Substanz vor Jahren in Händen hatten⁴⁾, können wir Erreras Angaben in einigen Richtungen vervollständigen. Wir hatten den Ester in annähernd quantitativer Ausbeute durch mehrstündiges Erhitzen von naphthalsauerm Silber mit Jodäthyl auf 100° erhalten. Er siedet unter einem Druck von 19 mm unzersetzt bei 238—239°. Das dickflüssige Destillat erstarrt langsam. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Ester in farblosen, glänzenden Blättchen, die äußerlich dem krystallisierten Naphthalin gleichen und bei 59—60° schmelzen⁵⁾.

0.2716 g Sbst.: 0.7019 g CO₂, 0.1449 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.5, » 6.0.

Charakteristisch ist die blaue Fluoreszenz, welche die Lösung des Esters in konzentrierter Schwefelsäure zeigt.

Wie Errera, hatten wir beabsichtigt, den Naphthalsäureester als »Esterkomponente« zu Kondensationen gleich dem Phthalsäureester⁶⁾ zu benutzen, und haben bei zahlreichen Versuchen das gleiche ungünstige Resultat gehabt. Mit verschiedenen, sonst sehr wirksamen »Methenkomponenten«⁷⁾, wie Essigester, Propionsäureester, Acetophenon war er nicht in Reaktion zu bringen. Mochte man Natrium

¹⁾ A. **340**, 247 [1905]. ²⁾ A. **172**, 273 [1874]. ³⁾ G. **41**, I, 190 [1911].

⁴⁾ Penndorf, Diss., Tübingen 1906.

⁵⁾ Wir fanden den Schmelzpunkt mithin 6° höher als Errera, aber in Übereinstimmung mit Ranfaldi (R. A. I. **15**, I, 722 [1906]), der die Substanz vor Errera erhalten hat.

⁶⁾ W. Wislicenus, B. **20**, 593 [1887]; A. **246**, 347 [1888].

⁷⁾ Vergl. B. **43**, 1824 [1910].

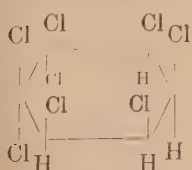
oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel benutzen, diese bei niederer oder höherer Temperatur anwenden, immer wurde der Naphthalsäureester fast vollständig und unverändert wieder gewonnen. Die Ursache dieser Reaktionsträgheit wird vermutlich in das Kapitel der »sterischen Hinderungen« gehören.

53. T. v. d. Linden: Über die Addition von Chlor an Dichlor-benzole.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

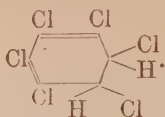
Die Produkte, welche durch Addition von Chlor an Benzolkohlenwasserstoffe gebildet werden und als mehrfach chlorierte Hexamethylene zu betrachten sind, spalten bekanntlich häufig sehr leicht drei Moleküle Salzsäure ab unter Bildung von chlorierten Benzolkohlenwasserstoffen¹⁾. Wenn man bei der Konfigurationsbestimmung von *cis-trans*-Isomeren stets annimmt, daß zwei in *cis*-Stellung befindliche Gruppen viel leichter mit einander in Reaktion treten als zwei in *trans*-Stellung, so liegt es auch hier nahe, anzunehmen, daß die Salzsäureabspaltung nur dann leicht stattfinden wird, wenn jedes Paar von den als Salzsäure austretenden Wasserstoff- und Chlor-Atomen sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befindet. Diese Annahme veranlaßte denn auch die älteren Untersucher dazu, für das β -Benzol-hexachlorid eine *cis*-Formel aufzustellen, weil diese Substanz viel schwerer Salzsäure abspaltet als die anderen Benzolhexachloride.

Unter den möglichen Konfigurationen, welche man den durch Addition von Chlor an Dichlorbenzole entstehenden Produkten zuerteilen kann, befindet sich eine, bei welcher alle sechs addierten Chloratome sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befinden. Im Falle der Addition an das *o*-Dichlor-benzol hat dieses Isomere also nebenstehende Formel. Wie man sieht, stehen in dieser Raumformel nur zwei von den Chloratomen mit Wasserstoffatomen an derselben Seite der horizontalen Fläche. Kraft des oben gegebenen Prinzips sollten deshalb nur diese zwei Chloratome leicht als Salzsäure abgespalten werden, während die Abspaltung des dritten Moleküls höchstwahrscheinlich einen größeren Widerstand finden wird. Nach der Abspal-



¹⁾ Vgl. hierzu auch B. 45, 231 [1912].

ung von zwei Molekülen Salzsäure aus dieser Verbindung würde aber eine Substanz von der folgenden Formel resultieren:



Diese Verbindung ist als das Additionsprodukt von zwei Atomen Chlor an Tetrachlorbenzol zu betrachten; sie gehört deshalb zu der Art von Additionsprodukten, wie sie Holleman und Boeseken¹⁾ als Zwischenstufe bei der Substitution des Benzolkerns annehmen. Deshalb schien die Isolierung derartiger Additionsprodukte und das Studium ihrer Eigenschaften für die Einsicht in den Mechanismus der Kernsubstitution von Interesse. Da die Möglichkeit, derartige Produkte durch Addition von Chlor an die drei Dichlorbenzole und darauf folgende Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure zu erhalten, mir nicht unwahrscheinlich vorkam, habe ich diese Reaktion ausgeführt und untersucht, ob vielleicht unter den erhaltenen Additionsprodukten eines war, welches nur zwei Moleküle Salzsäure leicht abspaltete.

Die Addition von Chlor an *p*-Dichlorbenzol.

Diese Addition wurde auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen. Erstens wurde in eine unter einer Schicht einprozentiger Natronlauge befindliche starke Lösung von *p*-Dichlorbenzol in Tetrachlorkohlenstoff ein Chlorstrom eingeleitet. Nur dann, wenn die Reaktion im direkten Sonnenlichte ausgeführt wird, findet eine ziemlich schnelle Absorption von Chlor statt. Nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag. Als die Flüssigkeit wenig mehr absorbierte, wurden die Krystalle abgesogen. Sie erwiesen sich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol aber läßt sich diese Substanz gut umkrystallisieren. Das nach dem Absaugen noch anhaftende Nitrobenzol wird am besten durch Waschen mit Alkohol, in welchem die Substanz nahezu ganz unlöslich ist, entfernt. Die Verbindung schmilzt bei etwa 262°, aber während des Schmelzens zersetzt sie sich unter Gasentwicklung, weshalb ich von der genaueren Bestimmung des Erstarrungspunkts absehen mußte. Mit alkoholischem Kali spaltete die Substanz Salzsäure ab.

Gesamt-Chlor: 0.1075 g Sbst.: 23.9 ccm 0.1-*n*. AgNO₃: Chlor, abspaltbar: 0.160 g Sbst.: 13.21 ccm 0.1-*n*. AgNO₃.

C₆H₄Cl₆. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 78.9; Cl absp. ber. 29.6, gef. 29.3.

¹⁾ Vergl. Holleman, Die direkte Einführung usw. S. 476.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Dichlorbenzol-hexachlorids. Die Abspaltung von drei Molekülen Salzsäure mußte deshalb Pentachlor-benzol liefern.

Eine Quantität der Substanz wurde mit alkoholischem Kali gekocht. Nach der Abkühlung wurde Wasser zugefügt und hierdurch eine weiße Masse gefällt. Diese wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert; sie setzte sich ab in Form schöner Nadeln, Schmp. 83—84°. Schmelzpunkt des Pentachlor-benzols: 85—86°.

Wegen des hohen Schmelzpunktes und der meistens geringen Löslichkeit, in welchen Eigenschaften diese Substanz also eine Analogie mit dem β -Benzolhexachlorid zeigt, nenne ich sie β -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid. Dieselbe Substanz hat bereits Jungfleisch¹⁾ bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Monochlorbenzol erhalten. Er isolierte nämlich eine in der Form von Rhomboedern krystallisierende Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_8$, welche bei 250° noch nicht geschmolzen war. Der Krystallwinkel dieser Rhomboeder war 108°30'. Die von mir erhaltene Verbindung krystallisierte aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls in der Form von Rhomboedern, und eine nur rohe Bestimmung des Krystallwinkels ergab 106½°. Die Substanz ist deshalb identisch mit der von Jungfleisch erhaltenen.

Das β -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid wird durch rauchende Salpetersäure oder rauchende Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Neben Tetrachlorkohlenstoff destillierte unverändertes *p*-Dichlorbenzol. Sobald nur noch wenig mit dem Wasser überging, wurde die Destillation eingestellt. Ein zähes Öl blieb im Destillationskolben zurück. Dieses Öl wurde mit vielem Äther geschüttelt, wodurch sich einige Gramm unreines β -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid absetzten. Das übrige löste sich. Nach Verdampfung des Äthers erhielt ich eine halb feste Masse. Durch Abtropfenlassen wurde das Öl größtenteils von den Krystallen getrennt, und letztere wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Erstarrungspunkt 89.6°. Löst man diese Substanz in Äther und läßt den Äther sehr langsam verdampfen, z. B. aus einem Erlenmeyer-Kolben, so krystallisiert diese Verbindung in Form großer Rauten (Rhomboeder). Die Auslöschung des polarisierten Lichtes ist symmetrisch und der Krystallwinkel (nicht genau bestimmt) 57°. Mit alkoholischem Kali wird Salzsäure abgespalten.

¹⁾ Bl. [2] 9, 352 [1868].

Gesamt-Chlor: 0.099 g Sbst.: 21.8 ccm 0.1-n. AgNO_3 ; Chlor, abspaltbar: 0.159 g Sbst.: 13.2 ccm 0.1-n. AgNO_3

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 78.2; Cl absp. ber. 29.6, gef. 29.5.

Es wurde ein Teil der Substanz mit methylalkoholischem Kali gekocht, nach Abkühlung Wasser zugefügt und die abgeschiedene Krystallmasse abgesogen. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildete diese lange, schöne Nadeln mit Schmp. 87° ; sie ist ohne Zweifel Pentachlorbenzol. Das Additionsprodukt ist deshalb ein zweites *p*-Dichlorbenzol-hexachlorid, das wir *u-p*-Dichlorbenzol-hexachlorid nennen wollen. Wie alle derartigen Hexachloride wird auch diese Substanz weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei 100° angegriffen.

Bei der weiteren Untersuchung der Krystallisationsrückstände und des abgelaufenen Öls wurde noch eine Andeutung von der Anwesenheit eines dritten Isomeren erhalten, welches zwischen 110° und 120° schmilzt. Der geringen Quantität wegen gelang es mir aber nicht, es in reinem Zustande zu isolieren.

Zweitens wurde die Addition des Chlors an *p*-Dichlorbenzol auf folgende Weise ausgeführt. In einer Röhre, in der sich das *p*-Dichlorbenzol befand, wurde etwa die berechnete Quantität Chlor durch Abkühlung in Alkohol-Kohlensäuremischung kondensiert und die Röhre darauf zugeschmolzen. Man läßt nun das Rohr, soviel wie möglich im direkten Sonnenlichte, bei Zimmertemperatur stehen. Es bildet sich zunächst eine homogene Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Tagen Krystalle abzusetzen anfangen. Nach etwa zehn Tagen ist das gesamte Chlor absorbiert, und beim Öffnen der Röhre entweicht eine ziemlich große Quantität Salzsäure; es hat deshalb neben der Addition auch Substitution stattgefunden. Der Inhalt der Röhre stellt eine mit Öl getränkte Krystallmasse dar, welche weiter wie oben behandelt werden kann und das gleiche Resultat liefert.

Die Addition an *o*-Dichlorbenzol.

Die Addition des Chlors aus *o*-Dichlorbenzol wurde nach der soeben beschriebenen Methode im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Nach etwa 20 Stunden begannen sich Krystalle aus der homogenen Flüssigkeit abzusetzen. Die totale Absorption des Chlors erforderte etwa acht Tage, nach welcher Zeit der Inhalt der Röhre aus einer Krystallmasse und einem viscosen Öl bestand. Beim Öffnen der Röhre entwich wiederum Salzsäure, so daß auch hier neben der Addition Substitution stattgefunden haben muß. Die Krystalle samt dem Öl wurden mit wenig Äther in einem Mörser verrieben; das Öl löste sich ganz, während die Krystallmasse zurückblieb; sie hatte einen Schmelzpunkt von etwa 149° . Diese Krystalle sind in den meisten

organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich aber in Alkohol. Am besten krystallisiert man sie aus Benzol um.

Erstarrungspunkt 147.0°. Die Schmelze wird sehr leicht unterkühlt und erstarrt ziemlich langsam. Mit alkoholischem Kali wird leicht Salzsäure abgespalten.

Gesamt-Chlor: 0.100 g Sbst.: 21.94 ccm 0.1-n. AgNO₃; Chlor, abspaltbar: 0.157 g Sbst.: 13.28 ccm 0.1-n. AgNO₃.

C₆H₄Cl₅. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 77.9; Cl absp. ber. 29.6, gef. 30.0.

Ein wenig dieser Substanz wurde mit alkoholischer Lauge gekocht. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugefügt und die hierdurch gefällte Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert; sie bildete schöne, lange Nadeln vom Schmp. 86—87°, war also Pentachlor-benzol.

Die erhaltene Verbindung ist deshalb ein *o*-Dichlorbenzol-hexachlorid. Sie wird weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei 100° angegriffen.

Von der oben erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand der Wasserdampfdestillation zur Entfernung von unangegriffenem *o*-Dichlorbenzol unterworfen, aber es destillierte nur wenig über. Das im Destillationskolben zurückgebliebene Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Öl mit Hilfe der Gerick-Öl-Luftpumpe bei sehr niedrigem Druck rektifiziert. Das Destillat war ein hellgelbes, sehr viscoses Öl, welches, auch nach langem Stehen, nicht erstarrte.

Bestimmung des abspaltbaren Chlors in diesem Öl.

0.220 g Sbst.: 17.78 ccm 0.1-n. AgNO₃.

C₆H₄Cl₅. Ber. abspaltb. Cl 29.6. Gef. abspaltb. Cl 28.7.

Das Öl muß also größtenteils noch aus Dichlor-benzol-hexachloriden bestehen, bezw. ein Gemisch von Isomeren sein. Es gelang mir aber nicht, einheitliche Produkte hieraus zu isolieren.

Die Addition an *m*-Dichlor-benzol.

Zur Ausführung dieser Addition wurde das Chlor soviel wie möglich im direkten Sonnenlicht in unter einer Schicht einprozentiger Natronlauge befindliches *m*-Dichlorbenzol eingeleitet. Das Chlor wurde nur teilweise absorbiert, und es trat keine Wärmeentwicklung auf. Nachdem das Einleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt war, wurde es eingestellt und das Reaktionsprodukt zur Entfernung von Chlor und Salzsäure mit Kalilauge behandelt. Darauf wurde die

Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Unangegriffenes *m*-Dichlorbenzol sammelte sich in der Vorlage; als Rückstand im Destillationskolben erhielt ich ein schweres Öl, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Residuum bei sehr niedrigem Druck an der Öl-Luftpumpe destilliert. Das Destillat war ein gelbes Öl, welches beim Stehen zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrte. Diese halbfeste Masse wurde mit wenig Petroläther verrieben, wobei eine weiße, bei 75–79° schmelzende Substanz zurückblieb. Diese Verbindung läßt sich am besten aus Alkohol umkrystallisieren, sie bildet alsdann Krystalle in der Form großer Blätter. Erstarrungspunkt 81.8°. Mit alkoholischem Kali spaltet sie leicht Salzsäure ab.

Gesamt-Chlor: 0.100 g Sbst.: 22.31 ccm 0.1-*n*. AgNO₃; Chlor, abspaltbar: 0.155 g Sbst.: 13.31 ccm 0.1-*n*. AgNO₃.

C₆H₄Cl₈. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 79.2; Cl absp. ber. 29.6, gef. 30.5.

Als Zerlegungsprodukt dieser Verbindung wurde Pentachlorbenzol erhalten, Schmp. 86°. Die Verbindung ist deshalb ein *m*-Dichlorbenzol-hexachlorid; sie wird weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei 100° angegriffen. Von der oben erhaltenen Petrolätherlösung wurde das Lösungsmittel verdampft und im zurückbleibenden Öl das abspaltbare Chlor bestimmt.

0.159 g Sbst.: 13.2 ccm 0.1-*n*. AgNO₃.

C₆H₄Cl₈. Ber. abspaltb. Cl 29.6. Gef. abspaltb. Cl 29.5.

Dieses Öl besteht also aus Dichlorbenzol-hexachloriden; es gelang mir aber nicht, weitere Isomere aus ihm zu isolieren.

Alle bei der Darstellung der Additionsprodukte der Dichlorbenzole erhaltenen Krystallisationsrückstände und Öle wurden vereinigt und mit alkoholischem Kali auf Pentachlorbenzol verarbeitet. Es bildete sich hierbei auch eine Quantität Hexachlorbenzol, ebenfalls also ein Beweis für die Tatsache, daß neben der Chloraddition auch Substitution stattgefunden hat.

Die Abspaltung von Salzsäure aus den Dichlorbenzol-hexachloriden.

Um zu untersuchen, ob eines der drei abspaltbaren Salzsäuremoleküle in den Dichlorbenzol-hexachloriden sich schwerer abspalten ließ, wurde von jedem eine abgewogene Quantität in einem dazu geeigneten Lösungsmittel gelöst. Hierzu wurde bei Zimmertemperatur ein Überschuß alkoholischer Lauge zugefügt und das Gemisch während höchstens 10 Minuten sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde angesäuert und die abgespaltene Salzsäure nach Volhard titriert.

Die erhaltenen Werte sind in untenstehender Tabelle vereinigt.

Dichlor- benzol-hexa- chloride	Gewicht an Substanz g	0.1-n. AgNO ₃ cem	Abspaltbares Cl		Lösungsmittel
			gefunden %	berechnet %	
α -Para-	0.159	12.6	28.1	29.6	Äthylalkohol
β -Para-	0.104	8.3	29.1	29.6	Nitrobenzol
Ortho-	0.150	12.51	29.6	29.6	»
Meta-	0.100	8.53	30.3	29.6	Methylalkohol

Aus diesen Werten muß man in allen Fällen auf eine nahezu momentane Abspaltung von drei Molekülen Salzsäure schließen.

Schließlich wurde noch versucht, die gewünschte Reaktion zu erhalten durch Zufügung von der nur für die Abspaltung von zwei Molekülen berechneten Quantität alkoholischer Lauge. Nach dem Abfiltrieren des Chlorkaliums und dem Verdampfen des Alkohols wurden aber neben den Nadeln des Pentachlor-benzols, Schmp. 86°, in allen vier Fällen Krystalle des unangegriffenen Dichlorbenzol-hexachlorides wiedergewonnen.

Weil nun die Zerlegung der Additionsprodukte der Dichlorbenzole nicht zum Ziel führte, wurde vollständigkeithalber noch untersucht, ob vielleicht unter den Additionsprodukten des Monochlorbenzols, von welchen zwei, α - und β - genannt, bekannt sind, eines sei, welches eines der drei abspaltbaren Salzsäuremoleküle viel leichter als die zwei anderen abspalte. Dieses könnte man erwarten bei dem Isomeren, bei welchem sechs von den sieben Chloratomen sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befinden.

Die Chloraddition wurde, wie beim *o*-Dichlorbenzol, im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Nach 4—5 Stunden setzten sich aus der homogenen Flüssigkeit Krystalle ab. Nach zwei bis drei Tagen war das Chlor total absorbiert, aber die Quantität der abgesetzten Krystalle war nur gering. Beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure; auch hier hat also wieder neben der Addition Substitution stattgefunden. Die abgesetzten Krystalle erwiesen sich als nahezu reines β -Chlorbenzol-hexachlorid. Die Flüssigkeit wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch ein wenig Chlorbenzol entfernt wird. Das zurückbleibende Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse. Diese Masse wurde mit Petroläther verrieben; eine krystallinische Substanz blieb ungelöst, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 146° schmolz, sie war also α -Chlorbenzol-hexachlorid. Nach Verdampfen des Petroläthers blieb ein zähes, nicht mehr krystallisierendes Öl zurück; durch Titration des abspaltbaren Chlors wurde bewiesen, daß dieses Öl noch größtenteils aus Chlorbenzol-hexachloriden bestand.

Dieselben Abspaltungsversuche wie oben bei den Dichlorbenzol-hexachloriden wurden mit den beiden Monochlorbenzol-hexachloriden

ausgeführt. Es stellte sich aber heraus, daß auch diese Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali momentan drei Moleküle Salzsäure abspalteten.

Amsterdam, Januar 1912. Org.-chem. Universitätslaboratorium.

54. Gustav Heller: Umlagerung eines Phloroglucin-Derivats in ein solches des Triketo-hexamethylens. (II.)

Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Januar 1912.)

Die recht glatt verlaufende Umlagerung des Phloroglucintriacetals in Triaceto-triketo-hexamethylen¹⁾ gab zunächst zur Frage Anlaß, welche ähnliche Reaktionen schon bekannt sind. Bei Durchsicht der Literatur fand sich, daß eine verwandte Umsetzung auch dann eintritt, wenn nur zwei Acetoxygruppen in *meta*-Stellung zu einander stehen. So hat J. F. Eijkman²⁾ gezeigt, daß Resorcindiacetat durch Erhitzen mit Chlorzink in 1.5-Diaceto-2.4-resorcin (Resodiacetophenon) und 1-Aceto-2.4-resorcin übergeht. Nach unseren Versuchen wird, auch beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink, nicht, wie Nencki und Sieber³⁾ angeben, Resacetophenon, sondern im wesentlichen dasselbe Resodiacetophenon gebildet, ebenso aus 1 Tl. Resacetophenon, 2 Tln. Chlorzink in 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. Phosphoroxychlorid durch halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß nach der Methode von Crépieux⁴⁾. Dieselbe Substanz entsteht nach der Vorschrift von Nencki zur Darstellung von Diketonen, durch Erhitzen von 10 g Resorcin, 15 g sublimiertem Eisenchlorid und 30 g Acetylchlorid, eine halbe Stunde unter Rückfluß. (Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation des getrockneten Rückstandes mit Benzol.)

Das Resodiacetophenon läßt sich von neuem in ein Diacetat und Dibenzoat überführen⁵⁾ (für das Benzoat wurde gefunden, daß es bei 121—122° schmilzt und von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verseift wird); bei diesen Substanzen ist aber eine nochmalige Umlagerung nach unseren Versuchen nicht durchführbar, denn die Körper sind gegen die Einwirkung von Chlorzink sehr empfindlich. Diese beginnt schon gegen 100° und liefert neben unkrystallisierbaren Produkten nur Resodiacetophenon zurück.

¹⁾ B. **42**, 2736 [1909].

²⁾ C. **1904**, I, 1597; **1905**, I, 814.

³⁾ J. pr. [2] **23**, 150.

⁴⁾ Bl. [3] **6**, 152.

⁵⁾ H. A. Torrey und Kipper, Am. Soc. **30**, 336; C. **1908**, 2, 308.

Von Interesse ist es, daß die Umlagerung noch leichter eintritt, wenn in *meta*-Stellung nicht eine zweite Acetoxygruppe steht, sondern Methyl. J. F. Eijkmann²⁾ berichtet, daß *m*-Kresolacetat mit Zinkchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur sich so umlagert, daß 1-Aceto-2.4-kresol entsteht, während bei höherer Temperatur 1-Aceto-4.2-kresol sich bildet.

Es ergibt sich ferner aus diesen Tatsachen, daß die Darstellung von Oxyketonen aus Phenolen mit Säurechloriden und Kondensationsmitteln allgemein so zu erklären ist, daß in allen diesen Fällen erst Acylierung am Sauerstoff und dann Umlagerung eintritt. Bei diesen Umlagerungen ist zu betonen, daß die Reaktionsprodukte wahre Benzolderivate bleiben; die Acetylgruppen wandern in den Kern und haften fest. Andererseits war es bisher nicht möglich, das Phloroglucin-triacetat in ein Triaceto-phloroglucin umzulagern oder dieses auf andere Weise herzustellen. Dagegen sind Diaceto-phloroglucin¹⁾ und Monoaceto-phloroglucin²⁾ erhalten worden.

Daß schließlich in der den Triketo-hexamethylen-Derivaten näher stehenden Fettreihe die Gruppierung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ stabiler ist als $\text{C} \begin{smallmatrix} (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} : \text{CH}$, ergibt sich aus den Versuchen von W. Wislicenus und H. Körber³⁾, welche zeigten, daß *O*-Acetyl-acetessigester sich bei 240° allerdings nur in geringer Menge in Diacetessigester umlagert. Leichter und glatter, schon bei 100°, erfolgt diese Umwandlung unter dem Einflusse von Kaliumcarbonat⁴⁾. Phloroglucin-triacetat lagert sich unter diesen Bedingungen nicht um.

Es wurden dann zunächst noch folgende Substanzen auf ihre Umlagerungsfähigkeit hin geprüft. Tribrom-phloroglucin-triacetat⁵⁾ blieb beim Erhitzen mit Chlorzink bis 175° im wesentlichen unverändert, bei 200° trat Verkohlung ein.

Trichlor-phloroglucin-triacetat⁶⁾ erwies sich beim Erhitzen mit Chlorzink ebenfalls sehr beständig. Erst bei 190° trat Reaktion ein; es konnte neben unveränderter Substanz Trichlor-phloroglucin nachgewiesen werden. 1.3.5-Triacetyl-triamido-benzol bleibt mit Chlorzink ebenfalls bis gegen 210° unverändert und beginnt sich dann tiefergreifend zu zersetzen.

Wichtig erschien dann die Frage nach der Verseifungsfähigkeit des Triaceto-triketo-hexamethylens im Hinblick auf die

¹⁾ B. **32**, 2417 [1899].

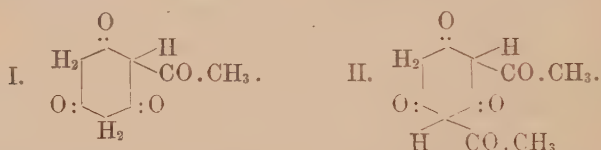
²⁾ B. **34**, 1798 [1901].

³⁾ B. **34**, 3768 [1901]; **38**, 546 [1905].

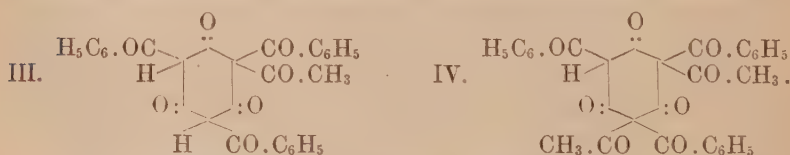
⁴⁾ L. Claisen und E. Haase, B. **33**, 3778 [1900].

⁵⁾ Herzig, M. **6**, 887 [1885]. ⁶⁾ Zincke und Kegel, B. **22**, 1476 [1889].

etwaige Isolierbarkeit des freien Triketo-hexamethylens. Orientierende Versuche zeigten, daß die Abspaltung von Acetylgruppen nicht sehr leicht, aber auch nicht allzu schwierig vonstatten geht, und daß ohne besondere Vorsichtsmaßregeln Einwirkung erfolgt, wenn die Substanz in verdünnter Natronlauge (7.3-prozentig) bei Zimmertemperatur gelöst ist. Bemerkenswerterweise wird zunächst eine Acetylgruppe, bei längerem Stehen dann auch eine zweite losgelöst, dabei aber bleibt die Reaktion stehen. Einer völligen Entacetylierung setzt das Molekül einen großen Widerstand entgegen; die Folge davon ist, um dies vorweg anzuführen, daß nach den vorläufigen Versuchen die Bedingungen der Verseifung beim Monoacetyl-triketo-hexamethylen so energisch gewählt werden müssen, daß auch gleichzeitig eine Umlagerung eintritt. Unter den milderen Abspaltungsbedingungen wird ein Gemisch von Monoaceto- (I) mit wenig Diaceto-Verbindung (II) erhalten.



Daß diese beiden Substanzen noch wahre Hexamethylenderivate sind und nicht etwa partiell in die Phloroglucinform zurückverwandelt sind, ergibt sich aus der Homologie der Eigenschaften mit der Triaceto-Verbindung. Letztere muß unzweifelhaft noch drei Wasserstoffatome in der Gruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthalten, denn neben Löslichkeit in Soda, Eisenchloridreaktion, Bildung von Kupfersalzen lassen sich, wie früher beschrieben, die drei mit Sternchen bezeichneten Wasserstoffatome durch Acylgruppen ersetzen, wobei merkwürdigerweise der gleiche Substituent, also die Acetylgruppe, nicht aufgenommen wird, wohl aber drei Benzoylgruppen. Ganz ebenso verhalten sich Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen; sie zeigen gleiche Eisenchloridreaktion und Kupfersalzbildung und nahmen unter denselben Bedingungen ebenfalls drei Benzoylgruppen auf (III und IV).

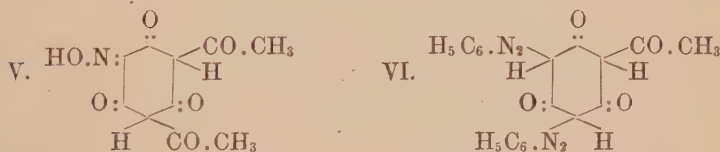


Die Acidität steigert sich von der Triaceto- zur Monoaceto-Verbindung hin. Erstere löst sich nur mäßig leicht in Soda und nicht in Natriumacetatlösung; die Diaceto-Verbindung löst sich kalt in Soda

und in der Hitze in Natriumacetat, krystallisiert aber beim Erkalten wieder aus. Der Monoacetokörper löst sich leicht in Soda und beim gelinden Erwärmen in Natriumacetat und scheidet sich in der Kälte nicht wieder aus.

Die Verschiedenheit der isomeren Verbindungen der Benzolreihe ergibt sich aus dem ganz anderen Verhalten von Phloroglucintriacetat, welches in Pyridinlösung keine Benzoylgruppe mehr aufnimmt, und dem durch weniger energische Acetylierung erhaltenen Diacetat. Ersteres ist nicht mehr in Alkali löslich, letzteres wird von Soda aufgenommen, aber schon bei Zimmertemperatur sehr rasch verseift; seine Eisenchloridreaktion ist violett, und es gibt kein Kupfersalz.

Abweichend ist das Verhalten der Methylenwasserstoffe der Acetokörper gegen salpetrige Säure und Diazonium-Verbindungen. Es ist verständlich, daß nur intakte CH_2 -Gruppen in Oxim übergeführt werden können, aber auch Azoreste werden nur dann aufgenommen, wenn keine Acylgruppe vorhanden ist; also gibt die Triacetoverbindung kein Oxim und kein Azoderivat, der Diacetokörper ein Monoxim (V) und eine Monoazo-Verbindung, das Monoaceto-triketo-hexamethylen ein Dioxim und einen Disazo-Körper (VI).



Experimenteller Teil. (Mitarbeitet von Georg Kretzschmar.)

Bezüglich der Darstellung des Ausgangsmaterials, Phloroglucin-triacetat, ist zu bemerken, daß es vorteilhaft nicht nach Hlasiwetz¹⁾ mit Acetylchlorid, sondern durch einstündiges Erhitzen mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt wird. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser durchgerührt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 85 % der Theorie.

Diacetyl-phloroglucin²⁾.

Die Substanz wurde neben der Triacetylverbindung erhalten bei Anwendung von nur zwei Teilen Essigsäureanhydrid. Eine Trennung mit Sodalösung ist angängig, aber mit Verlusten verknüpft. Besser

¹⁾ A. 119, 201 [1861].

²⁾ Die Substanz ist von Hrn. Kretzschmar mit einem wahrscheinlich wasserhaltigen, käuflichen, geschmolzenen Natriumacetat erhalten worden, konnte aber nicht ohne weiteres reproduziert werden.

verfährt man in folgender Weise. 4 g wasserfreies Phloroglucin, 2 g geschmolzenes Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid werden zehn Minuten unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten rührt man unter Kühlung mit Wasser durch, bis vollständige Krystallisation eingetreten ist. Aus heißem Wasser erhält man silberglänzende Blättchen, welche ziemlich gleich wie Phloroglucintriacetat bei 104° schmelzen, aber mit letzterem eine Schmelzpunktsdepression von ca. 15° zeigen. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig in der Kälte, in Benzol heiß löslich, sehr schwer aber in Ligroin; sie gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung und wird von zehnprozentiger Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verseift.

0.1126 g Sbst. wurden mit 5 g 50-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade mit Rückfluß erhitzt, dann die Essigsäure mit Dampf abdestilliert und mit n_{10} -Natronlauge titriert. Verbraucht 10.3 ccm. — 0.2162 g Sbst., mit 10 g Schwefelsäure verseift, verbrauchten 20.0 ccm n_{10} -Natronlauge. $C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)_2$. Ber. $CO.CH_3$ 40.95. Gef. $CO.CH_3$ 39.33, 39.78.

Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens.

5 g Sbst. wurden mit 100 g Wasser und 40 g 7.3-prozentiger Natronlauge versetzt, wobei unter Gelbfärbung Lösung eintrat. Nach vier Tagen hatte sich die Flüssigkeit schwach gebräunt, sie reagierte noch alkalisch, wurde jetzt angesäuert und schied einen farblosen, krystallinischen Niederschlag ab. Dieser wurde mit der fünfzigfachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, wobei ein Teil ungelöst blieb. (Filtrat A.)

Diaceto-triketo-hexamethylen.

Der Rückstand wurde nochmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und so in derben Nadeln vom Schmp. 168° gewonnen. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Sodalösung kalt mit schwach gelber Farbe, in Benzol, Chloroform und Natriumacetatlösung heiß löslich. Von Ligroin und Wasser wird sie kaum aufgenommen.

0.5500 g Sbst. verloren bei 125° 0.0230 g Wasser. — 0.3205 g Sbst. verloren 0.0130 g Wasser.

$C_{10}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 4.11. Gef. H_2O 4.18, 4.06.

0.1806 g wasserhaltige Sbst.: 0.3633 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 54.80, H 5.02.

Gef. » 54.86, » 5.11.

0.1560 g trockne Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.96, » 4.97.

0.2486 g Sbst. wurden mit 12 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure verseift und verbrauchten 23.68 ccm n_{10} -Natronlauge.

Ber. $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 40.95. Gef. $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 40.87.

0.2540 g, 0.3480 g, 0.4797 g Sbst. in 14 g Aceton gaben eine Siedepunkts-erhöhung von 0.160° , 0.213° , 0.291° .

Mol.-Gew. Ber. 210. Gef. 193.9, 199.6, 201.2.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen werden 10—15 % Diacetoverbindung erhalten, doch kann die Ausbeute durch Verminderung der Alkalimenge gesteigert werden.

Diaceto-triketo-hexamethylen wird ferner als Nebenprodukt erhalten aus dem alkoholischen Extrakt der Umlagerungsschmelze des Phloroglucin-triacetats¹⁾. Wird dieser mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, welcher mit heißer Natriumacetatlösung ausgezogen wurde. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz aus und wird aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Monoaceto-triketo-hexamethylen.

Das Filtrat A scheidet beim Erkalten schwach rosa gefärbte Nadelbüschel in einer Ausbeute von 80 % aus, die durch wiederholte Krystallisation aus der fünfzigfachen Menge Wassers rein erhalten werden. Auch die reinste wasserhaltige Substanz ist schwach rosa gefärbt, mit dem Verlust des Krystallwassers wird sie dagegen farblos. Die Verbindung schmilzt, ähnlich dem Phloroglucin, bei $209\text{--}210^\circ$, gibt aber mit diesem eine beträchtliche Schmelzpunktsdepression. In Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig ist die Substanz kalt leicht löslich, schwer in heißem Benzol, Chloroform, kaum in Ligroin. Sie wird von der vierzehnfachen Menge heißen Wassers aufgenommen und krystallisiert aus der hundertfachen Menge noch ziemlich vollständig aus, da ihre Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1 : 2580 ist. Die Verbindung krystallisiert mit einem Molekül Wasser und ist in Sodalösung leicht mit gelber Farbe, in Natriumacetat-Lösung schon bei gelindem Erwärmen löslich.

0.2101 g Sbst. verloren bei 140° 0.0211 g H_2O . — 0.1962 g Sbst. verloren 0.0192 g.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.68. Gef. H_2O 10.0, 9.78.

0.1546 g wasserhaltige Sbst.: 0.2930 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 51.61, H 5.38.

Gef. » 51.69, » 5.85.

¹⁾ B. 42, 2738 [1909].

0.1409 g trockne Subst.: 0.2946 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1265 g Subst.: 0.2648 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76,
Gef. » 57.37, 57.09, » 4.86, 4.98.

0.7066 g Subst., mit 14 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure verseift, verbrauchten 31.8 ccm n/10-Natronlauge. — 0.4860 g Subst., mit 20 g 60-prozentiger Schwefelsäure verseift, verbrauchten 24.7 ccm n/10-Natronlauge.

C₈H₈O₄ + H₂O. Ber. CO·CH₃ 23.11. Gef. CO·CH₃ 19.35, 21.85.

0.1941 g Subst. in 25.8 g Eisessig gaben eine Depression von 0.172°. — 0.1045 g, 0.1506 g Subst. in 33.3 g Eisessig gaben eine Depression von 0.069°, 0.106°. — 0.2261 g, 0.4160 g, 0.5257 g Subst. in 13.9 g Aceton gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.158°, 0.302°, 0.394°. — 0.2004 g Subst. in 14.4 g Alkohol gaben eine Erhöhung von 0.106°.

Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 170, 168, 165, 176, 169, 164, 154.

Auffallenderweise macht die Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens bei der Abspaltung zweier Acetylgruppen Halt, selbst bei Anwendung eines größeren Überschusses von 7.3-prozentiger Natronlauge und 14-tägigem Stehen. So läßt sich auch Diaceto-triketo-hexamethylen unter diesen Bedingungen nur bis zur Monoacetoverbindung verseifen.

1 g Diaceto-triketo-hexamethylen wurde in 20 g Wasser und 8 g 7.3-prozentiger Natronlauge gelöst und 4 Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern schied sich die gebildete Monoaceto-Verbindung als farblose Krystallmasse ab, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als rein erwies.

Verhalten von Tri-, Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen gegen verschiedene Agenzien.

Alle drei Substanzen geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, deren Intensität vom Tri- zum Monoaceto-Körper zunimmt. Letzterer zeigt die Reaktion auch in wäßriger Lösung. Phloroglucin gibt dagegen eine blauviolette, sein Diacetat eine violettrote, das Triacetat keine Eisenchloridreaktion. Die drei Acetoverbindungen besitzen keinen Geschmack, geben im Gegensatz zu Phloroglucin keine Fichtenspanreaktion und reduzieren Fehling'sche Lösung nicht, wie übrigens reines Phloroglucin auch nicht. Mit Bleiessig geben sie, abweichend von letzterem, keinen Niederschlag. Das Lindtsche Reagens¹⁾ ist auf Tri- und Diacetoverbindung ohne Einwirkung. Die Monoacetoverbindung wird ebenfalls farblos gelöst, doch tritt nach einiger Zeit eine schwach gelbrote Färbung auf unter Ausscheidung eines geringen, blaß fleischfarbenen Niederschlages. Aus

¹⁾ Fr. 26, 260 [1901].

den heißen alkoholischen Lösungen fällt auf Zusatz von gesättigter Kupferacetatlösung bei dem Triacetokörper ein blaues, schwach grünliches Kupfersalz, bei der Diacetoverbindung ein moosgrünes, bei der Acetoverbindung ein grasgrünes Salz aus.

Entsprechend der Reaktion von Claisen zum Nachweis von Verbindungen mit der Gruppierung $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2-$ geben alle drei Substanzen beim Schütteln der alkoholischen Lösungen mit Benzaldehyd und Natronlauge gelbgefärbte, aber amorphe Produkte.

Die Acetoverbindungen werden von Zinkstaub und Essigsäure nicht angegriffen. Der Triacetokörper wird von Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert und bei 100° im Rohr in Tribrom-phloroglucin übergeführt; bei der Diacetoverbindung findet diese Reaktion bei Zimmertemperatur statt. Der Monoacetokörper reagiert schon in verdünnter wäßriger Lösung, doch ist das Produkt nicht einheitlich. Gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin zeigten sie sich wenig reaktionsfähig. Für die Triacetoverbindung ist die Einwirkung früher¹⁾ beschrieben und beruht wahrscheinlich auf der Wechselwirkung einer Acetylgruppe.

Triaceto-triketo-hexamethylen färbt metallgebeizte Baumwollstreifen schwach, aber deutlich in gelblichen Tönen an, hauptsächlich Fe, Tl, Ce und Y.

Tribenzoyl-diaceto-triketo-hexamethylen.

0.5 g Diacetokörper wurden in 10 g Pyridin kalt mit 1.5 g Benzoylchlorid versetzt. Sofortige Reaktion. Nach mehreren Stunden wurde aufgearbeitet; das erhaltene Öl wird mit verdünnter Natronlauge fest. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $137-138^\circ$, welche in kaltem Benzol und Eisessig, sowie in warmem Alkohol und Äther leicht löslich sind, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Wird von Natronlauge erst in der Wärme allmählich gelöst; gibt keine Eisenchloridreaktion.

0.1518 g Subst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0576 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ber. C 71.26, H 4.22.

Gef. » 71.40, » 4.21.

Tribenzoyl-aceto-triketo-hexamethylen.

Die Substanz wird ebenfalls in Pyridin dargestellt. Das ölige Rohprodukt wird beim Verrühren mit Alkohol krystallinisch und scheidet sich aus dem gleichen Lösungsmittel in farblosen Nadeln ab, die bei $116-117^\circ$ schmelzen. Die Substanz wurde von Eisessig und

¹⁾ B. 42, 2738, 2741 [1909].

Benzol kalt, von Äther warm leicht gelöst, von Natronlauge schwer in der Wärme. Keine Eisenchloridreaktion.

0.1523 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₂₉H₂₀O₇. Ber. C 72.50, H 4.17.
Gef. » 72.31, 72.57, » 4.09, 4.02.

Phloroglucin wird von Benzoylchlorid in Pyridin sehr glatt in das Tribenzoat übergeführt, welches so leicht rein erhalten wird, was nach der Darstellungsmethode von H. Skraup¹⁾ nur mühsam gelingt.

Während die Triacetoverbindung in sodaalkalischer Lösung bei Zugabe von 3 Mol.-Gew. Diazoniumchlorid nur ein sehr labiles Produkt liefert, welches zuerst gelb ist, dann bald nach braun hinübergeht und sich unter Gasentwicklung zersetzt, nimmt Diaceto-triketo-hexamethylen noch eine Azogruppe, die Monoaceto-Verbindung deren zwei auf. Das Analoge gilt für den Eintritt des Oximino-Restes.

Diaceto-triketo-hexamethylen-azobenzol. 0.5 g Substanz wurden in 20 g Wasser und 1.6 g Soda gelöst und unter Eiskühlung eine Diazoniumlösung aus drei Äquivalenten Anilin zugegeben. Das Kupplungsprodukt schied sich sofort als orange gefärbter Niederschlag aus. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Benzol, Essigester kalt löslich, auch in Ligroin in der Hitze: sie wurde zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert und so in verfilzten Nadeln erhalten, welche gegen 206° sintern und bei 209° schmelzen. Natronlauge löst orangerot, ebenso konzentrierte Schwefelsäure.

0.1426 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₆H₁₄O₅N₂. Ber. C 61.15, H 4.46, N 8.91.
Gef. » 61.05, » 4.52, » 8.89.

Aceto-triketo-hexamethylen-disazobenzol (VI). Die Substanz wird in gleicher Weise dargestellt und scheidet sich als tiefrot gefärbter Niederschlag ab. Sie krystallisierte aus Eisessig in purpurfarbigen Nadeln, welche bei 239° sintern und bei 241—242° unter starker Gasentwicklung schmelzen. In Benzol ist die Verbindung heiß leicht löslich, in Alkohol und Aceton schwer. Verdünnte Natronlauge löst schwierig mit rötlicher Farbe, konzentrierte Schwefelsäure intensiv rot.

0.0993 g Sbst. verloren bei 135° 0.0045 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 17.25 ccm N (15°, 750 mm).

C₂₀H₁₆O₄N₄ + H₂O. Ber. H₂O 4.57, C 63.83, H 4.26, N 13.86.
Gef. » 4.53, » 64.02, » 4.42, » 14.21.

Diaceto-triketo-oximino-hexamethylen (V).

2 g Diaceto-triketo-hexamethylen wurden in Soda kalt gelöst und mit 1.6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser versetzt. Unter Eiskühlung wurde über-

¹⁾ M. 10, 721 [1889].

schüssige Salzsäure zugegeben, wodurch eine gelbbraune Krystallmasse sich abschied. Es wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, dann filtriert und im Vakuum getrocknet. Die fein zerriebene Substanz wird jetzt mit Eisessig von 35° einige Minuten durchgeschüttelt, so daß noch ein geringer Teil ungelöst bleibt und das Filtrat durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser zur Krystallisation gebracht. Es wurden so goldglänzende Blättchen erhalten, welche bei 149° schmelzen und in Benzol, Alkohol, Äther kalt leicht löslich sind, von Wasser und Ligroin schwer beim Erhitzen aufgenommen werden.

0.1326 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₀H₉O₆N. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 50.35, » 3.79, » 5.71.

Eisessig zersetzt die Substanz bei stärkerem Erhitzen. In Soda löst sie sich mit hellroter Farbe, Natronlauge spaltet beim Stehen allmählich Hydroxylamin ab, wie sich aus der Reduktion Fehlingscher Lösung ergibt. Konzentrierte Salzsäure löst die Verbindung nicht. Durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wird eine farblose, aus Essigester krystallisierende Substanz erhalten, welche gegen 200° unter Schwärzung sich zersetzt.

Aeto-triketo-bisoximino-hexamethylen.

2 g Monoacetoverbindung wurden in 100 g Wasser heiß gelöst, rasch unter Umschütteln in Eis abgekühlt, 3.5 g 23-prozentige Salzsäure zugegeben und 1.6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser langsam zugefügt. Die Substanz löst sich zunächst größtenteils und scheidet dann gelbbraune Flocken ab, welche sich beim Stehen in Eis vermehren. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton kalt, in Benzol, Ligroin und Wasser heiß löslich, doch tritt beim Erwärmen sehr leicht Zersetzung ein. Sie wurde deshalb, wie die vorige, zweimal aus 35° heißem Eisessig und Wasser umkrystallisiert. In reinem Zustande zersetzt sich die Verbindung zwischen 115—120° unter starker Gasentwicklung. Rauchende Salzsäure löst leicht in der Kälte, ebenso Soda und Natriumacetatlösung. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid eine intensiv schwarzbraune Färbung. Durch Kochen mit Wasser oder Eisessig wird Hydroxylamin abgespalten.

0.1280 g Sbst.: 0.2000 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 12.15 ccm N (16°, 749 mm).

C₈H₆O₆N₂. Ber. C 42.48, H 2.65, N 12.39.

Gef. » 42.61, » 2.81, » 12.38.

Die Versuche werden fortgesetzt.

55. Franz Friedl: Über die Darstellung von Nitro-pyridin.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Das Pyridin setzt bekanntlich dem Eintritt negativer Substituenten großen Widerstand entgegen, während es jedoch gelingt, Halogen- und Sulfosäure-Derivate unter Anwendung hoher Temperaturen zu gewinnen, ist die Darstellung des Nitro-pyridins trotz vielfacher Versuche bisher nicht geglückt. Decker¹⁾ und Marckwald²⁾ erklären dieses Verhalten des Pyridins durch den acidifizierend wirkenden Einfluß des tertiären Stickstoffs, der nach Ansicht Deckers besonders in saurer Lösung stark zum Ausdruck kommt, da in diesem Falle die Einwirkung des Reagens nicht auf die Base, sondern auf ihr Salz stattfindet. Wird dieser Einfluß des tertiären Stickstoffs durch Einführung einer Amino- oder Hydroxylgruppe abgeschwächt, gelingt eine direkte Nitrierung. Marckwald erhielt so aus α' -Amino-nicotinsäure, β' -Nitro- α' -amino-nicotinsäure, Philips³⁾ aus α -Amino-nicotinsäure β' (?)-Nitro- α -amino-nicotinsäure und Weidel, Murmann⁴⁾ aus β -Oxypyridin mehrere Nitroderivate. In der Erwägung, daß die Einführung der stark negativen Sulfogruppe in das Pyridin durch bloße Temperaturerhöhung gelingt⁵⁾, schien die Hoffnung berechtigt, mit Hilfe hoher Temperaturen auch eine Nitrierung des Pyridins erreichen zu können. Tatsächlich gelang es mir, durch Eintragen von Kaliumnitrat in eine auf 330° erhitzte Lösung von Pyridin in rauchender Schwefelsäure das Nitropyridin, diese lange gesuchte Verbindung, darzustellen. Nachstehend gebe ich eine Bereitungsvorschrift, die sich nach vielen Versuchen als vorteilhaft erwies.

In einer tubulierten Retorte mit gut gekühlter Vorlage wird eine Lösung von 20 g Pyridin in 120 g 18-prozentiger rauchender Schwefelsäure im Sandbad auf 330° erhitzt. In die Lösung werden vorsichtig in kleinen Partien 110 g Kaliumnitrat eingetragen und zugleich ein kräftiger Luftstrom durch die Retorte und Vorlage durchgesaugt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation beendet. Das Destillat, welches neben Salpetersäure und Pyridin das Nitropyridin enthält, wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade zum größten Teil von der Salpetersäure befreit. Die Lösung wird hierauf mit Soda im Überschuß versetzt und mit Äther wiederholt extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Pyridins hinterbleibt ein dickflüssiger bräunlicher Rückstand, der in Salpetersäure gelöst

¹⁾ J. pr. [2] **45**, 52 [1892].²⁾ B. **26**, 2187 [1893]; **27**, 1317 [1894].³⁾ A. **288**, 262 [1895].⁴⁾ M. **16**, 749 [1895].⁵⁾ O. Fischer, B. **15**, 62 [1882].

wird. Bei längerem Stehen der Lösung scheiden sich derbe Krystalle von Nitro-pyridin-Nitrat ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure kann das Salz nahezu farblos erhalten werden. Aus der wäßrigen Lösung des salpetersauren Salzes scheidet sich die freie Base auf Zusatz von Soda in Form farbloser Nadelchen aus. Durch Auflösen in Benzol und Zusatz von Ligroin werden zentimeterlange, farblose Nadeln erhalten, ebenso aus Alkohol und Wasser. Das Nitro-pyridin schmilzt bei 41° und siedet bei 216° (unkorr.). Ausbeute 15 % der Theorie.

0.2068 g Sbst.: 0.3649 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1557 g Sbst.: 30.9 ccm N (18° , 745 mm).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 48.38, H 3.22, N 22.58.

Gef. » 48.21, » 3.59, » 22.48.

Das salpetersaure Salz des Nitropyridins schmilzt bei $150-151^{\circ}$.

0.1423 g Sbst.: 18.3 ccm N (18° , 755.6 mm).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3$. Ber. N_2O_5 28.87. Gef. N_2O_5 28.53.

Der Eintritt negativer Substituenten in das Pyridin erfolgt dem orientierenden Einfluss des tertiären Stickstoffs gemäß zunächst in β -Stellung. Es war zu erwarten, daß bei der Nitrierung des Pyridins ebenfalls der Eintritt der Nitrogruppe in β -Stellung stattfinden würde. Der Beweis für diese Annahme ließ sich in einfacher Weise erbringen.

2 g Nitropyridin wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von 12 g Zinnchlorür bei Wasserbad-Temperatur reduziert. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amino-pyridins ab. Das Salz wurde mit Kalilauge zersetzt und die freie Base mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit strahlig-krystallinisch erstarrte. Durch Auflösen in Benzol und nachheriges Fällern mit Ligroin wurden weiße, glänzende Blättchen erhalten, welche genau den von Pollak¹⁾ für β -Amino-pyridin angegebenen Schmelzpunkt von 64° zeigten. Die Reduktion des Nitropyridins erfolgte nahezu quantitativ. Zur weiteren Bestätigung der Struktur wurde das vorliegende Aminopyridin in schwefelsaurer Lösung diazotiert und in Oxypyridin übergeführt. Dieses erwies sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol in allen seinen Eigenschaften als identisch mit einem aus Pyridinsulfosäure dargestellten Präparat von β -Oxy-pyridin²⁾.

Schließlich möchte ich bemerken, daß auch durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf eine Lösung von Pyridin in rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 330° und Atmo-

¹⁾ M. 16, 55 [1895].

²⁾ O. Fischer und Renouf, B. 17, 763, 1896 [1884].

sphärendruck das Entstehen geringer Mengen von Nitropyridin nachgewiesen werden konnte. Es läßt sich erwarten, daß bei zweckmäßiger Änderung der Versuchsanordnung eine höhere Ausbeute zu erzielen sein wird. Zusatz von Kaliumbisulfat scheint die Reaktion nicht zu begünstigen. Versuche zur Klarlegung der hier auftretenden Fragen sind im Gange.

Hrn. Prof. Dr. Alfred Kirpal sage ich für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Untersuchungen zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank.

56. Bruno Emmert: Über die Elektrolyse von Dialkyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodiden und über einige Homologe des Cholins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich über ein Verfahren berichtet, welches durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung eines quartären Aniliniumsalzes an Bleikathoden zu tertiären aliphatischen Aminen führt. Während die Methode bis jetzt auf solche quartäre Ammoniumsalze Anwendung fand, welche außer dem Phenylrest nur gesättigte Alkylreste besitzen, versuchte ich neuerdings das Verfahren auch auf Aniliniumsalze mit ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen oder mit Alkoholresten auszudehnen, in der Hoffnung, daß auch hier der Phenylrest abgespalten werde, und ich so zu ungesättigten, aliphatischen Aminen, respektive zu dialkylierten Aminoalkoholen käme. Es zeigte sich nun, daß bei der Elektrolyse von Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid in sehr guter Ausbeute Propylen und Dimethylanilin entstanden, daß also nicht der Phenylrest, sondern der Allylrest abgespalten wird. Diese Versuche wurden daher nicht weiter ausgedehnt. Bei der Elektrolyse von Dimethyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid und Methyl-äthyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid entstanden dagegen unter Abspaltung der Phenylgruppe reichliche Mengen von [Dimethyl-amino]-alkohol und [Methyl-äthyl-amino]-alkohol. Daneben verlief aber auch noch eine zweite Reaktion, nach welcher einer der aliphatischen Reste abgespalten wurde und sich ein tertiäres Anilin bildete. Diese

¹⁾ B. 42, 1507, 1997 [1909].

letztere Reaktion tritt besonders dann in den Vordergrund, wenn nicht für genügende Kühlung der Kathode gesorgt wird.

Aus dem erhaltenen, noch unbekannten [Methyl-äthyl-amino]-alkohol konnten durch Anlagerung von Jodalkyl und darauffolgende Behandlung mit feuchtem Silberoxyd einige neue Homologe des Cholins erhalten werden.

Experimentelles.

[Dimethyl-amino]-äthylalkohol aus Dimethyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Das Ausgangsmaterial erhielt ich durch Stehenlassen äquivalenter Mengen Jodmethyl und Methyl-phenyl-äthylalkin bei Zimmertemperatur in quantitativer Ausbeute krystallinisch. Laun¹⁾ bekam durch vierstündiges Erhitzen der Komponenten im Einschlußrohr auf 100° ein nur zum Teil krystallinisch erstarrendes Additionsprodukt.

Die Elektrolyse führte ich in dem von Tafel²⁾ für die Verarbeitung größerer Substanzmengen konstruierten Elektrolyseur aus Blei aus. In den Kathodenraum wurden 40 g Substanz, in Wasser zu 200 ccm gelöst, eingefüllt; der Anodenraum enthielt Natriumcarbonatlösung. Elektrolysiert wurde 2½ Stunden lang mit 30 Amp. Die Temperatur betrug bei Eis- oder Wasserkühlung 19—26°.

Die Kathodenflüssigkeit enthielt nach beendeter Elektrolyse noch viel nicht weiter angreifbares quartäres Salz und war mit einer dünnen Schicht Dialkylanilin bedeckt. Zur Aufarbeitung auf [Dimethyl-amino]-alkohol wurde die Kathodenflüssigkeit stark alkalisch gemacht und soweit als möglich abdestilliert. Das Destillat wurde zur Entfernung von tertiären Anilinen ausgeäthert, mit Salzsäure versetzt und zur Trockene gedampft. Ausbeute an [Dimethyl-amino]-alkohol-Chlorhydrat 49—52% der theoretisch möglichen Menge. Die Base wurde durch Alkali in Freiheit gesetzt. Nach lang andauerndem Trocknen mit Kali und Bariumoxyd betrug der Siedepunkt der immer noch etwas feuchten Substanz 129—133°. Ladenburg³⁾, welcher den [Dimethyl-amino]-alkohol durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Dimethylamin erhalten hat, fand als Siedepunkt der gleichfalls noch feuchten Substanz 130—134°. Knorr⁴⁾, welcher es als Spaltprodukt des Methylmorphimethins erhielt, fand 128—130°.

Analysiert wurde das in seideglänzenden Prismen krystallisierende Goldsalz.

¹⁾ B. 17, 676 [1884].

²⁾ B. 33, 2223, 2226 [1900].

³⁾ B. 14, 2408 [1881].

⁴⁾ B. 22, 1114 [1889].

0.2333 g Sbst.: 0.0944 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 0.1158 g Au.

C₄H₁₂NOCl₄Au. Ber. C 11.18, H 2.80, Au 45.96.

Gef. » 11.04, » 2.79, » 46.25.

[Methyl-äthyl-amino]-äthylalkohol aus Methyl-äthyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Das Ausgangsmaterial wurde krystallinisch und in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn ein Gemisch äquivalenter Mengen Jodäthyl und Methyl-phenyl-äthylalkin 20 Tage bei Zimmertemperatur stehen blieb.

Die Elektrolyse und Aufarbeitung wurde genau wie oben ausgeführt. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 8 g oder 44% der nach der Theorie möglichen Menge. Die Base wurde durch Alkali in Freiheit gesetzt, über Bariumoxyd getrocknet und destilliert. Sdp. 149—150°.

0.1735 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.1965 g H₂O.

C₅H₁₃ON. Ber. C 58.25, H 12.62.

Gef. » 58.32, » 12.58.

Das in schönen Prismen krystallisierende Goldsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

0.3708 g Sbst.: 0.1662 g Au.

C₅H₁₄ONCl₄Au. Ber. Au 44.50. Gef. Au 44.82.

Dimethyl-äthyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Wird zu dem mit wenig absolutem Äther vermischten [Methyl-äthyl-amino]-alkohol die äquivalente Menge Jodmethyl zugesetzt, so beginnt sich bald Dimethyl-äthyl-oxäthyl-ammoniumjodid in weißen Krystallen abzusetzen; nach ein bis zwei Tagen ist die Abscheidung vollendet. Die Analyse des mit Äther gewaschenen Jodids ergab:

0.2069 g Sbst.: 0.1980 g AgCl.

C₅H₁₆ONJ. Ber. J 51.83. Gef. J 51.72.

Die wäßrige Lösung des Jodids wurde mit Silberoxyd geschüttelt. Nach Abdunsten der filtrierten Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck blieb die freie Base als farbloser Sirup zurück, welcher sich beim Stehen an der Luft braun färbt. Zur Identifizierung wurde die Base in einem kleinen Überschuß von Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Das Goldsalz krystallisiert wie das des Cholins in langen Prismen, welche sich oft zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammenlagern. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schmelzpunkt unter schwacher Gasentwicklung 276—277°.

0.2842 g Sbst.: 0.1617 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2899 g Sbst.: 0.1254 g Au.
 C₆H₁₆ONCl₄Au. Ber. C 15.75, H 3.50, Au 43.13.
 Gef. » 15.52, » 3.33, » 43.26.

Methyl-diäthyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Das Jodid dieser Verbindung wurde, wie das obige, aus [Methyl-äthyl-amino]-alkohol und Jodäthyl hergestellt und dann in die freie Base verwandelt.

Das Goldsalz hat die gleichen Eigenschaften, wie das vorige. Schmelzpunkt unter Zersetzung 246—247°.

0.4046 g Sbst.: 0.1698 g Au.
 C₇H₁₈ONCl₄Au. Ber. Au 41.85. Gef. Au 41.97.

Methyl-äthyl-propyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Die Herstellung und Eigenschaften waren den vorausgehenden Verbindungen entsprechend. Merkwürdigerweise schied sich aber das Goldsalz stets als flüssige Schicht ab und war nicht krystallinisch zu erhalten. Zur Identifizierung wurde deshalb aus alkoholischer Lösung das Platinsalz gefällt. Dieses krystallisiert aus Wasser, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte nicht sehr schwer löslich ist, in oktaedrischer Form wasserfrei.

0.3050 g Sbst.: 0.3023 g CO₂, 0.1507 g H₂O. — 0.4055 g Sbst.: 0.1117 g Pt.
 C₁₆H₄₀O₂N₂Cl₆Pt. Ber. C 27.42, H 5.71, Pt 27.87.
 Gef. » 27.03, » 5.49, » 27.55.

57. A. Werner: Über Spiegelbild-Isomerie bei Eisenverbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Für die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Zentralatome asymmetrisch gebauter Moleküle auf die optische Aktivität ausüben, mußte versucht werden, von möglichst vielen Elementen spiegelbildisomere Verbindungen darzustellen. Andererseits erschien es wichtig, das Äthylendiamin, welches in allen bis jetzt untersuchten spiegelbildisomeren Metallverbindungen als Komponente enthalten ist, durch andere koordinativ zweiwertige Gruppen zu ersetzen, um zu beweisen, daß die spezielle Natur des Äthylendiamins kein ausschlaggebender Faktor für das Auftreten der optischen Aktivität ist. Zu Versuchen in der angedeuteten Richtung schienen sich die Tri- α -dipyridyl-

ferro-Verbindungen: $[(\text{Dipyr})_3\text{Fe}]\text{X}_2$, zu eignen, welche vor längerer Zeit von F. Blau¹⁾ beschrieben worden sind. Diese Verbindungen verdienen bekanntlich auch darum ein spezielles Interesse, weil sie durch ihre intensiv rote Farbe und die feste Bindung des Eisens an den Blutfarbstoff erinnern. Wir haben deshalb versucht, die Tri- α -dipyridyleisen-Salze in ihre Spiegelbildisomeren zu spalten. Eine ganze Reihe von Spaltungsversuchen mit verschiedenen aktiven Säuren waren ohne Erfolg; zum Schluß gelang es jedoch, mit Hilfe von Ammoniumtartrat das Tartrat der *l*-Form abzuscheiden und aus diesem Tartrat andere optisch-aktive Salze des *l*-Tri- α -dipyridyleisens darzustellen. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen ist sehr groß, man beobachtet spezifische Drehungsvermögen von über 500° . Die aktiven Tridipyridylferro-Verbindungen racemisieren aber sehr rasch in wäßriger Lösung. Nach einer halben Stunde ist das Drehungsvermögen schon unter die Hälfte gefallen. Worauf diese Racemisierung zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht definitiv entscheiden. Wahrscheinlich ist es, daß die Salze in wäßriger Lösung in geringem Betrage α -Dipyridyl abgeben und mit diesem dann im dynamischen Gleichgewicht stehen:



Ich hoffe, daß es gelingen wird, beständigere Verbindungen dieser Art darzustellen, um feststellen zu können, ob der Racemisierungsvorgang in der angegebenen Weise zu erklären ist.

Durch unsere bisherigen Versuche wird bewiesen, daß auch beim Eisen optisch-aktive Spiegelbildisomere, die auf Molekülasymmetrie II zurückzuführen sind, bestehen. Ferner zeigen sie, daß das Auftreten der Spiegelbildisomerie nicht an das in den bis jetzt beschriebenen Kobalt- und Chromverbindungen als Komponente enthaltene Äthylendiamin gebunden ist. Da in den untersuchten Eisenverbindungen das Eisen zweiwertig ist, so wird gleichzeitig bewiesen, daß die Spiegelbildisomerie auch bei Koordinationsverbindungen zweiwertiger Elemente auftritt.

Experimenteller Teil.

Für die Darstellung von α -Dipyridyl folgten wir der Vorschrift von F. Blau²⁾ und ebenso für die Gewinnung der Tri- α -dipyridyleisen-Verbindungen. Zu den Spaltungsversuchen verwendeten wir das Bromid.

Spaltung des Bromids mit weinsaurem Ammonium.

Die im folgenden beschriebenen Versuchsbedingungen sind genau einzubalten, wenn die Spaltungsversuche zum Ziel führen sollen.

¹⁾ M. 19, 647 [1898].

²⁾ M. 10, 372 [1889].

2.5 g Tripyridylferrobromid werden in 112 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 60 g *d*-weinsaurem Ammonium versetzt. Wenn sich letzteres vollständig gelöst hat, kühlt man die Lösung durch Einstellen in ein Kältegemisch auf -4° ab. Stärkeres Abkühlen ist von Nachteil, weil dann weinsaures Ammonium auskristallisiert. Unter häufigem Umschütteln hält man die Lösung bei der angegebenen Temperatur während $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Es scheiden sich dabei intensiv rote, kleine Flitterchen des Tri- α -dipyridyl-ferrotartrats aus, die, wenn sich ihre Menge nicht mehr vermehrt, abgesaugt werden.

Das so gewonnene Tartrat besteht aus schönen, bronzeglänzenden, dunkelroten, flachen Kryställchen, die in Wasser leicht löslich sind. Aus der wäßrigen Lösung kann das Salz durch Zusatz von Ammoniumtartrat umgefällt werden. Dabei erleidet man aber, da beträchtliche Mengen in Lösung bleiben, erhebliche Verluste, und das umgefällte Salz ist kaum reiner als das zuerst gewonnene, wie durch Bestimmung des Drehungsvermögens festgestellt wurde.

Bestimmung des Drehungsvermögens des Tartrats.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 15° .

Anfangswert $\alpha = -0.35^{\circ}$	nach 55 Min. $\alpha = -0.16^{\circ}$
nach 10 Min. $\alpha = -0.35^{\circ}$	» 70 » $\alpha = -0.10^{\circ}$
» 25 » $\alpha = -0.30^{\circ}$	» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.04^{\circ}$
» 35 » $\alpha = -0.25^{\circ}$	» $3\frac{1}{2}$ » $\alpha = 0^{\circ}$
» 45 » $\alpha = -0.23^{\circ}$	

Eine Rechtsdrehung konnte am Schluß infolge der großen Verdünnung der Lösung und des geringen Drehvermögens der Weinsäure nicht beobachtet werden.

Bromid, $[\text{FeDipyr}_3]\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Bromids überschichtet man das Tartrat mit einer konzentrierten Lösung von Bromkalium. Das Tartrat verwandelt sich dabei sofort in das Bromid. Zur Reinigung wird es scharf abgesaugt, in möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen und durch Zusatz von etwas gesättigter Bromkaliumlösung zur filtrierten Lösung sofort wieder ausgefällt. Es scheidet sich in flimmernenden, cantharidenglänzenden, dunkelroten, flachen Kryställchen ab, die sofort scharf abzusaugen sind. Mit Alkohol kann man das Salz nicht waschen, da es sich darin leicht löst. Umkristallisieren darf man es ebenfalls nicht, weil es sich in wäßriger Lösung sehr rasch racemisiert. Um es von etwas anhaftender Mutterlauge zu befreien, preßt man es deshalb auf einer Tonplatte scharf ab.

0.0752 g Subst.: 0.0362 g AgBr.

$[\text{FeDipyr}_3]\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Br 20.20. Gef. Br 20.48.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 19° , Lichtquelle: Nernst-Lampe, $\alpha = -0.65^\circ$, $[\alpha] = -520^\circ$ und $[\text{M}] = -4117.8^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

Anfangswert $\alpha = -0.65^\circ$	nach 40 Min. $\alpha = -0.29^\circ$
nach 10 Min. $\alpha = -0.54^\circ$	» 50 » $\alpha = -0.26^\circ$
» 20 » $\alpha = -0.39^\circ$	» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.04^\circ$
» 30 » $\alpha = -0.30^\circ$	» 36 » $\alpha = 0^\circ$

Zu bemerken ist, daß unsere Anfangswerte jedenfalls schon zu niedrig sind, weil die Racemisierung am Anfang eine sehr rasche ist. Dasselbe gilt für das Jodid.

Jodid, $[\text{FeDipyr}_3]\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung des Jodids löst man das Tartrat in möglichst wenig eiskaltem Wasser auf, saugt die Lösung möglichst rasch ab und versetzt sie mit etwas Jodnatrium. Das Jodid scheidet sich sofort in glänzenden, bronzeglänzenden, dunkelroten, flachen Blättchen aus, die möglichst rasch abfiltriert und zur Entfernung der Mutterlauge auf eine Tonplatte aufgepreßt werden. In Wasser ist das Jodid leicht löslich, immerhin viel weniger als das Bromid.

0.1008 g Subst.: 0.0540 g AgJ.

$[\text{FeDipyr}_3]\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.95.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

$\frac{1}{8}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 17° , Lichtquelle: Nernst-Lampe, $\alpha = -0.55^\circ$, somit $[\alpha] = -440^\circ$ und $[\text{M}] = -3818.7^\circ$.

Das Drehungsvermögen nimmt mit der Zeit sehr rasch ab, wie aus folgenden Bestimmungen zu ersehen ist.

Anfangswert $\alpha = -0.55^\circ$	nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.08^\circ$
nach 10 Min. $\alpha = -0.50^\circ$	» $3\frac{1}{2}$ » $\alpha = -0.04^\circ$
» 20 » $\alpha = -0.42^\circ$	» $4\frac{1}{2}$ » $\alpha = -0^\circ$
» $1\frac{1}{2}$ Stdn. $\alpha = -0.19^\circ$	

Frl. Dr. Hedw. Kuh spreche ich für ihre eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1912.

58. Julius Tafel: Eine Anomalie bei der Acetessigester-Reduktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1912.)

Vor 4 Jahren haben Tafel und Hahl¹⁾ gefunden, daß bei der elektrolytischen Reduktion des Benzyl-acetessigesters ein Kohlenwasserstoff entsteht, welcher sämtliche Kohlenstoffatome der Benzyl-acetessigsäure enthält und daher als β -Benzyl-butan angesprochen wurde:



Später konnten Tafel und Jürgens²⁾ das Reduktionsverfahren so ausbilden, daß über 50 % des Ausgangsmaterials in gesättigten Kohlenwasserstoff verwandelt wurden, und sie haben das Verfahren auf den Acetessigester selbst und auf einige seiner aliphatischen Substitutionsprodukte ausgedehnt.

Die Konstitution der so gewonnenen Kohlenwasserstoffe schien nach ihrer Bildungsweise außer jedem Zweifel zu stehen, und da schon die Rohprodukte der Reduktion durch ihren sehr geringen Siedebereich³⁾ ihre Einheitlichkeit dokumentierten, war ich geneigt, die recht beträchtlichen Abweichungen unserer Siedetemperatur-Beobachtungen von einigen früheren Literaturangaben auf Fehler in den letzteren zurückzuführen. Für 3-Methyl-3-äthyl-pentan (dem Diäthyl-acetessigester entsprechend), 2-Benzyl-butan (Benzyl-acetessigester) und 2-Methyl-2-benzyl-butan (Methyl-benzyl-acetessigester) lagen keine Angaben vor. Für 3-Methyl-hexan (Propylacetessigester) und 3-Methyl-heptan (Butyl-acetessigester) waren sie alt und an wahrscheinlich nicht einheitlichem Material gewonnen. Es fiel aber damals schon auf, daß unsere Siedetemperaturen für diese Kohlenwasserstoffe sich nicht wesentlich von den in der Literatur für die normalen Isomeren angegebenen Siedepunkten unterschieden, also höher waren, als man hätte erwarten sollen. Außerdem lag, wie Tafel und Jürgens hervorhoben, für das 2.4-Dimethyl-hexan (Isobutyl-acetessigester) eine neuere, anscheinend einwandfrei begründete Siedepunktsangabe von

¹⁾ B. 40, 3314 [1907].

²⁾ B. 42, 2548 [1909].

³⁾ Ich halte dies für eine zweckmäßige Bezeichnung des Temperaturintervalls, innerhalb dessen ein Präparat bei der Destillation vollkommen übergeht.

Latham Clarke¹⁾ vor, die 7° tiefer lag, als wir beobachteten, und ich habe daher eine nähere Untersuchung dieser Differenz angekündigt²⁾.

Diese, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Andre begonnen, ist durch meine Erkrankung stark verzögert worden. Hr. Andre hat nach meinem Weggang von Würzburg die Arbeit dort im Einvernehmen mit mir und z. T. in sehr dankenswerter Weise von meinem früheren Privatassistenten Hrn. Wilhelm Schepß unterstützt fortgeführt.

Zunächst haben wir die Reduktion des Isobutyl-acetessigesters nach verschiedenen Seiten hin eingehend untersucht, dabei aber keinen Anhaltspunkt dafür finden können, daß unsere Siedepunktsbestimmung irgendwie irrtümlich sei.

Hiernach mußte an die Möglichkeit eines abnormen Verlaufs der Acetessigester-Reduktion gedacht werden, umsomehr als Clarke³⁾ auch am 3-Methyl-heptan, das er aus Methyl-äthyl-butyl-carbinol (aus Methyl-butyl-keton und Äthyl-magnesiumbromid) darstellte, einen um 7° niederen Siedepunkt fand, als Tafel und Jürgens.

Die Möglichkeit wurde zur Gewißheit, als wir das Verfahren auf weitere substituierte Acetessigester, darunter den Äthyl-acetessigester, ausdehnten und aus dem letzteren einen Kohlenwasserstoff erhielten, der schon als Rohprodukt einen Siedebereich von weniger als 2° und den Siedepunkt des normalen Hexans 68--69° zeigte, während nach den übereinstimmenden Angaben von J. Wislicenus und von Zelinsky und Zelikow das zu erwartende 3-Methyl-pentan bei 62--64° sieden soll.

Tabelle I.

	Beobachtet	Erwartet	n.
Äthyl-acetessigester	68.2—69.1° (742) ⁴⁾	62—64° (746) ⁵⁾	68—69.5° ⁶⁾
Propyl-acetessigester	98—99° (748) ⁷⁾	91° ⁸⁾	98—99° ⁹⁾
Butyl-acetessigester	123—124° (750) ¹⁰⁾	117.8° (760) ¹⁰⁾	123—126° ¹¹⁾

¹⁾ B. 40, 352 [1907]; Am. Soc. 30 1144 [1908]. ²⁾ l. c. 2550 Anm.

³⁾ Am. Soc. 31, 558 [1909]. Die Abhandlung ist mir erst nach meiner letztzitierten Publikation zur Kenntnis gekommen.

⁴⁾ S. experimenteller Teil.

⁵⁾ Wislicenus, A. 219, 312 [1883]. Zelinsky und Zelikow, B. 34, 2865 [1901]. Vergl. auch den Schluß des experimentellen Teils.

⁶⁾ Der Siedepunkt des *n*-Hexans ist sehr häufig bestimmt worden, aber nicht immer kann die chemische Identität des Präparats als einwandfrei sichergestellt gelten, vor allem nicht bei den aus Petroleum herausdestillierten Präparaten. Clarke, Am. Soc. 33, 520 [1911], nimmt 68.8° an als Mittel der Angaben von Young, Soc. 67, 1072 [1895] und 73, 911 [1898] für Hexan

In der Tabelle I (S. 438) sind die bisher reduzierten Acetessigester mit einer normalen Alkyl-Gruppe als Substituenten zusammengestellt. Unter »beobachtet« sind die Siedepunkte der aus ihnen gewonnenen Kohlenwasserstoffe aufgeführt (Barometerstand in Klammern), unter »erwartet« die von anderen Autoren bestimmten Siedepunkte der Paraffine, welche nach der Konstitution der Acetessigester zu erwarten waren, also des 3-Methyl-pentans, 3-Methyl-hexans und 3-Methyl-heptans, und endlich unter *n.* die Siedepunkte der entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe.

Da unsere Elementaranalysen mit aller Sicherheit ergeben, daß die Reduktionsprodukte Grenzkohlenwasserstoffe sind, kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß bei der vollständigen Reduktion der in die Tabelle aufgenommenen Acetessigester nicht die erwarteten, sondern normale Kohlenwasserstoffe entstehen.

Es muß also bei der Reaktion, wenn man die heute allgemein angenommenen Formeln für die substituierten Acetessigester zu Grunde legt, eine Wanderung der zum Methyl reduzierten Carboxäthylgruppe angenommen werden, und es ist dabei in erster Linie die Anlagerung

aus Propyljodid 68.95° (760) und von Friedel und Gorgue, C. r. **127**, 592 [1898] 68.6° für solches aus Mannit und aus Propyljodid. Dale, A. **132**, 246 [1864], fand an Hexan aus Korksäure 69.5° (758 mm). Die oben aufgenommenen Zahlen bilden die Grenzen, in denen sich fast alle Literaturangaben bewegen. Die ältere Literatur s. Young, Soc. **67**, 1073 [1895].

7) Tafel und Jürgens, B. **42**, 2555 [1909].

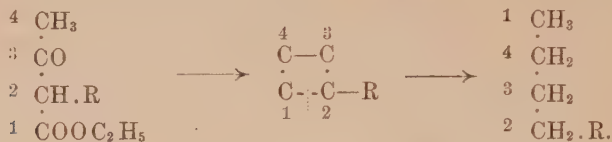
8) Literatur s. B. **42**, 2549 Anm. 3 und 2555 Anm. 2 [1909]. Das Präparat von Just war aus einem Rohprodukt mit großem Siedebereich herausdestilliert. Angaben über Ausbeute und Barometerstand fehlen.

9) Clarke benutzt (l. c.) den Sdp. 98.3—98.5°, welchen Young, Soc. **73**, 906 [1898] an Heptan aus Petroleum fand. Dale gibt für Heptan aus Azelaensäure, A. **132**, 247 [1864], 98—99° an, Thorpe, Soc. **37**, 73 [1880], für solches aus Pinus sabiniana 98.4° (korr.). W. Schepß (Privatmitteilung) fand neustens am Produkt der elektrolytischen Reduktion des Onanthols 98.3° (754).

10) Clarke, Am. Soc. **31**, 558 [1909].

11) Clarke (ibid. **33**, 520 [1911]), hat 124.7° (760) bestimmt, gibt aber über die Provenienz des Präparats nichts an. Riche (A. **117**, 265) erhielt aus Sebacinsäure (»Fettsäure«) ein Octan vom Sdp. 126°. Schorlemmer (A. **147**, 227 [1868]) erklärte das Richesche Präparat für unrein und fand für Octan aus Sebacinsäure ebenso wie für solches aus Butyljodid (A. **161**, 281) 123—125°. Thorpe (l. c. 217) benutzte ein von Schorlemmer aus Methyl-hexyl-carbinol dargestelltes Präparat und fand daran 125.5°. Young hat mit Kahlbaumschem Octan aus Octyljodid gearbeitet und fand 125.8°.

der Methylgruppe an das Kohlenstoffatom 4 ins Auge zu fassen, weil zu ihrer Erklärung die intermediäre Bildung eines Tetramethylen-Rings in Anspruch genommen werden kann, der nachher zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 wieder gesprengt wird.



In der Tabelle II (S. 441) sind die übrigen, bisher reduzierten, substituierten Acetessigester (mit Ausnahme des Methyl-benzyl-acetessigesters) zusammengestellt. Die erste Spalte enthält unter der Bezeichnung des in den Acetessigester eingetretenen Substituenten die am entsprechenden Reduktionsprodukt beobachtete Siedetemperatur. Die zweite Spalte gibt die Formeln der nach der heute angenommenen Konstitution der Ester zu erwartenden Kohlenwasserstoffe, die dritte (A) die Formeln der Kohlenwasserstoffe, welche sich nach der soeben besprochenen Umlagerungshypothese ergeben. (Bezüglich B siehe unten.) Unter den Formeln stehen die zugehörigen Siedetemperaturen.

Für die Frage, ob die Reduktion normal oder abnorm verläuft, bietet die Tabelle auf S. 441 das Material.

Beim Isobutyl-acetessigester ist der abnorme Verlauf außer Zweifel. Auch beim *sek.* Butyl-acetessigester spricht der beobachtete Siedepunkt für einen solchen, aber die Differenz ist hier klein, so daß sie für sich allein kaum beweisend wäre. Bei den anderen Estern sind die Siedepunkte der erwarteten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt und beim Isopropyl-, ebenso wie bei dem in der Tabelle fehlenden Methyl-benzyl-acetessigester¹⁾ läßt sich Sicheres über sie nicht vorhersagen. Dagegen kann für die dem Methylpropyl-, Methyl-isopropyl und Diäthyl-acetessigester entsprechenden tertiären Octane nach der von Clarke²⁾ neuerdings aus seinen Versuchen für andere Octane zusammengestellten Tabelle und aus der Analogie mit dem tertiären Pentan und Hexan mit großer Sicherheit geschlossen werden, daß ihre Siedepunkte wesentlich tiefer liegen müssen, als wir sie beobachtet haben. Auch beim Benzyl-acetessigester ist auszusagen, daß der Siedepunkt des zu erwartenden *sek.* Amyl-benzols wesentlich unter dem des *n*-Amyl-benzols, also unter 200°, liegen werde.

¹⁾ Den Sdp.₇₅₃ des Reduktionsprodukts fanden Tafel und Jürgens zu 214.5°. Nach der Hypothese A ist dasselbe 1-Phenyl-2-methyl-pentan.

²⁾ Am. Soc. **33**, 520 [1911].

Tabelle II.

	Erwartet	A	B
-CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CO	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH.CO ₂ R	CH.CH ₃	CH ₂	CH ₂
CH.CH ₃	CH.CH ₃	CH ₂	CH.CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH.CH ₃	CH ₂
Isopropyl- 91—92.6° (747) ¹⁾	?	CH ₃ 89.1—89.6° (748) ²⁾	CH ₃ 91° ³⁾
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CO	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH.CO ₂ R	CH.CH ₃	CH ₂	CH ₂
CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH.CH ₃	CH.CH ₃	CH ₂	CH.CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH.CH ₃	CH ₂
Isobutyl- 117.5—118° (760) ¹⁾	110° (763) ⁴⁾	CH ₃ 116° (761) ⁵⁾	CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾
sek. Butyl- 117.8—118.2 (746) ¹⁾	^{3,4} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ 116.5° (761) ⁷⁾	³ C ₇ H ₁₅ .CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾	⁴ C ₇ H ₁₅ .CH ₃ 118° (760) ⁸⁾ und ³ C ₆ H ₁₃ .C ₂ H ₅ (?)
Methyl-propyl- 116—118° (752) ¹⁾	^{3,3} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ ?	⁴ C ₇ H ₁₅ .CH ₃ 118° (760) ⁶⁾	³ C ₇ H ₁₅ .CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾ und ³ C ₆ H ₁₃ .C ₂ H ₅ (?)
Methyl-isopropyl- 110—118° (756) ¹⁾	^{2,3,3} C ₆ H ₉ (CH ₃) ₃ ?	^{2,3} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ 113.9° (758) ⁹⁾	^{3,4} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ 116.5° (761) ⁷⁾ und ² C ₅ H ₁₀ (CH ₃)C ₂ H ₅ (?)
Diäthyl- 118—119° (750) ¹⁰⁾	³ C ₅ H ₁₀ (CH ₃)C ₂ H ₅ ?	³ C ₆ H ₁₃ .C ₂ H ₅ ?	³ C ₆ H ₁₃ .C ₂ H ₅ ?
Benzyl- 203—204° (750) ¹⁰⁾	¹ C ₄ H ₈ (C ₆ H ₅)CH ₃ ?	¹ C ₅ H ₁₁ .C ₆ H ₅ 200.5—201.5° (743) ¹¹⁾	¹ C ₄ H ₉ .C ₆ H ₄ .CH ₃ ¹²⁾

¹⁾ S. experimenteller Teil.²⁾ Vgl. Tafel, B. **42**, 3147 [1909]. Clarke, Am. Soc. **33**, 520 [1911], nimmt als Mittel 90.3° an, ohne anzugeben, auf was für Bestimmungen er sich stützt.³⁾ Vgl. Tabelle I, Anm. 5.⁴⁾ Clarke, Am. Soc. **30**, 1144 [1908].⁵⁾ ibid. **31**, 107 [1909].⁶⁾ ibid. S. 558.⁷⁾ Norris und Green, Am. **26**, 313 [1901].⁸⁾ Clarke, Am. **39**, 87 [1908]. ⁹⁾ Clarke, Am. Soc. **33**, 520 [1911].¹⁰⁾ Tafel und Jürgens, B. **42**, 2556 [1909].¹¹⁾ Schramm, A. **218**, 388 [1883]. Aus Butylbromid und Benzylbromid mit Natrium. Das erstere war von Freund aus Gärungsbutylalkohol (Me-

Im ganzen beweist also auch die Tabelle II einen abnormen Verlauf der Acetessigester-Reduktion. Während aber für *sek.* Butyl-, Methyl-propyl- und Methyl-isopropyl-acetessigester unsere Siedepunktsbefunde, abgesehen von dem außergewöhnlich großen Siedebereich des Reduktionsprodukts des letzteren, wohl mit den Forderungen der oben erörterten Umlagerungshypothese A in Einklang zu bringen sind, zeigen sich beim Isopropyl-acetessigester und beim Isobutyl-derivat, ferner beim Benzyl-acetessigester zwar kleine, aber nicht ohne weiteres zu vernachlässigende Differenzen.

Beim Benzyl-acetessigester ist es leicht möglich, daß die Differenz von einer etwas zu tiefen Angabe für das *n*-Amyl-benzol herrührt¹⁾.

Das Isooctan (2-Methyl-heptan) dagegen ist von Clarke auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt worden. Der Siedepunkt der beiden Produkte wurde übereinstimmend zu 116° (korr.) gefunden. Wir haben schon am Rohprodukt unserer Isobutyl-acetessigester-Reduktionen immer wieder beobachtet, daß die Temperatur 116° bereits überschritten war, wenn bei der Destillation der erste Tropfen fiel²⁾.

lasse) dargestellt. Der Siedepunkt wird ausdrücklich als »nicht korrigiert« bezeichnet.

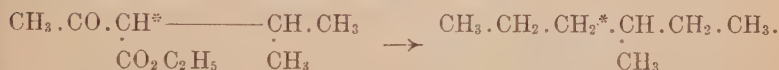
¹²⁾ Der Siedepunkt des *p*-Butyltoluols wird von Beilstein, III. Aufl., II, 34 nach Kelbe und Baur, B. 16, 2562 [1883] zu 176–178° angegeben. Die letzteren sagen aber ausdrücklich, daß die Konstitution der Butylgruppe ihres Kohlenwasserstoffs nicht bestimmt sei. In der Tat kann kaum *n*-Butyltoluol vorgelegen haben, denn nach Analogie mit dem Siedepunkt von *p*-Äthyltoluol (161–162°) und *p*-Propyltoluol (183–184) einerseits und Propylbenzol (157–158.5°) und Butylbenzol (180°) andererseits, wird das *p*-Butyltoluol einige Grade höher finden, als das *n*-Amylbenzol.

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 11 zur Tabelle II, ferner Hahl, Dissertation, Würzburg 1907, und die Anmerkung B. 42, 2556 [1909]. Dort ist irrtümlich die Publikation Tafel-Hahl statt der Dissertation Hahl zitiert.

²⁾ Unsere Siedepunkte sind mit dünnen, sehr kleinkugelligen Thermometern von Siebert & Kühn bestimmt, deren Faden ganz im Dampf war. Die Destillierkölbchen waren aus dünnem Glas so geformt, daß die Thermometerkugel von einem doppelten Dampfmantel umgeben war. Unsere Siedangaben beziehen sich auf den ganzen Siedebereich des Präparats, wobei als tiefster Punkt die Temperatur abgelesen wurde, wenn vom Ansatzrohr des Fraktionskölbchens der erste Tropfen abfiel, und als höchster die Höchsttemperatur, welche das Thermometer überhaupt erreichte. Danach dürfte der tiefste Punkt sicher tiefer, der höchste höher sein, als dem Präparat eigentlich entsprach. Clarke hat seine reinen Kohlenwasserstoffe aus einem Rohprodukt von ziemlich großem Siedebereich herausfraktioniert, hat aber freilich zumeist größere Mengen als wir zur Verfügung gehabt.

Weit besser, als mit der Clarkeschen Angabe für Isooctan, stimmt unser Siedebefund mit dem von Clarke am 3-Methylheptan beobachteten Siedepunkt (s. Tabelle II unter B) überein¹⁾ und ähnliches ergibt sich für den von uns neuerdings reduzierten Isopropyl-acetessigester. Das Isoheptan habe ich vor kurzer Zeit selbst durch elektrolytische Reduktion von Isoamyl-methylketon dargestellt.

Um die Bildung von 3-Methyl-Derivaten aus Isopropyl- und Isobutyl-acetessigester zu erklären, mußte man annehmen, daß der Carboxyl-Kohlenstoff der Alkyl-acetessigester sich bei der Reduktion vom α -Kohlenstoffatom (*) löst und an ein Endkohlenstoffatom des Alkyls anlagert, z. B.:



Diese Annahme (B der Tabelle II) würde für die Acetessigester mit normalen Alkylen, sowie für den Diäthyl-acetessigester zu den gleichen Produkten führen, wie die erstgenannte Hypothese. Für den *sek.* Butyl-, Methyl-propyl- und Methyl-isopropyl-acetessigester ließe sie je 2 Produkte erwarten, von denen je nur eines bisher bekannt ist. Übrigens dürften die Siedepunkte der noch unbekannten denen der bekannten, wenigstens bei den ersten beiden Estern sehr nahe liegen. Die Tabelle zeigt, daß unsere Befunde an allen 3 Estern sich ebensogut mit der Annahme B wie mit A in Einklang bringen lassen, und vielleicht könnte mit B der auffallend große Siedebereich des Reduktionsprodukts aus Methyl-isopropyl-acetessigester eine Erklärung finden. Für die aromatischen Ester würde ein solcher Verlauf vermutlich zum Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern führen. Beim Benzyl-acetessigester sind die vorliegenden Zahlen damit im Einklang²⁾.

Trotzdem also die Hypothese B sich den zurzeit vorliegenden Siedebefunden im ganzen besser anschmiegt, als die Annahme A,

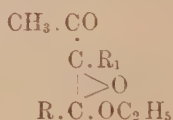
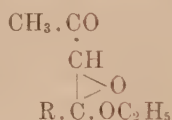
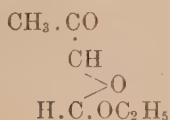
¹⁾ Dagegen stimmt das von Tafel und Jürgens bestimmte spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs aus Isobutyl-acetessigester $d_4^{18} = 0.698$ oder $d_{15}^{18} = 0.700$ besser mit der Clarkeschen Angabe für Isooctan ($d_{15}^{15} = 0.7035$) als für 3-Methyl-heptan ($d_{15}^{15} = 0.716$) überein. Es sei hier eingeschaltet, daß die von Tafel und Jürgens an den Reduktionsprodukten von Propyl-, Butyl- und Benzyl-acetessigester bestimmten Dichten im Einklang mit den Literaturangaben für *n*-Heptan, *n*-Octan und *n*-Amyl-benzol stehen.

²⁾ Vergl. Anm. 12 zur Tabelle II. Aus Methyl-benzyl-acetessigester wäre neben 1-Tolyl-2-methyl-butan 1-Phenyl-2-äthyl-butan zu erwarten.

möchte ich sie aus zweierlei Gründen nur mit allem Vorbehalt aufstellen. Einmal kann ich mir von dem Mechanismus einer solchen Umlagerung nur dann ein Bild machen, wenn sie als Bestandteil einer völligen Zersplitterung des Moleküls aufträte, welche durch unsere Befunde ausgeschlossen ist. Zum anderen sind kleine Siedepunktsdifferenzen an Präparaten verschiedener Abstammung in Anbetracht der großen Schwierigkeit, vollkommen einheitliche Acetessigester und Ketone darzustellen, nicht ganz ausgeschlossen, und endlich scheint mir trotz der von Clarke hervorgehobenen Übereinstimmung des Verhaltens zweier auf verschiedenen Wegen hergestellter Präparate der Siedepunkt seines Isooctans doch nicht außer allem Zweifel zu stehen, weil aus Clarkes Angaben nicht klar hervorgeht, wieviel von seiner Ausbeute an rohem Kohlenwasserstoff jedesmal den auf $1/10^0$ angegebenen Siedepunkt zeigte¹⁾.

Die beiden, bisher besprochenen, von der üblichen Formel des Acetessigesters ausgehenden Hypothesen lassen keinen Grund erkennen, warum die erwarteten Kohlenwasserstoffe nicht wenigstens nebenher entstehen.

Größere innere Wahrscheinlichkeit hat daher eine dritte mögliche Hypothese, nach welcher die substituierten Acetessigester nicht die bisher angenommene Konstitution haben, sondern das Alkyl von vornherein in Bindung mit dem Carboxyl-Kohlenstoffatom enthalten. Es kann sich dabei, wenn man an ungeteilten Valenzen festhält, nur um die Abkömmlinge einer anhydridartigen Form des Acetessigesters folgender Art:



handeln.

Diese Form kann sich im Acetessigester selbst in einem leicht beweglichen Gleichgewicht mit den bisher angenommenen Formen befinden, und es steht der Annahme meines Erachtens nichts Aus-

¹⁾ Bei dem mit dankenswerter Unterstützung von Hrn. Wilhelm Schepß unternommenen Versuch, das 2.4-Dimethyl-hexan nach Clarke aus Methylisobutyl-keton darzustellen, haben wir beobachtet, daß die Grignard-sche Reaktion sowohl, als die Reduktion des Jodids zu recht wenig einheitlichen Rohprodukten führt, aus denen nur durch fortgesetztes Fraktionieren einigermaßen einheitlich siedende Stoffe gewonnen werden können. Unser Roh-Kohlenwasserstoff hatte ungefähr den von Clarke angegebenen Siedebereich (108–114°), enthielt aber viel ungesättigten Kohlenwasserstoff. Für eine erfolgreiche Fraktionierung war seine Menge zu gering.

schließendes im Wege, daß bei der Alkylierung allein oder fast allein die der Anhydridform entsprechenden Substitutionsprodukte entstehen. Die Dialkyl-acetessigester mit verschiedenen Alkylen müssen dann allerdings in zwei Isomeren auftreten, je nach der Reihenfolge des Eintritts der Alkyle; aber wahrscheinlich unterscheiden sich diese Isomeren in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig. Der Verseifung sind solche Formen vermutlich nicht direkt, sondern nur über die Carboxäthyl-Formen zugänglich. Das führt zu der Konsequenz, daß bei den bekannten Acetessigestern-Spaltungen und einer Reihe anderer Reaktionen jene Isomerie verschwindet und die der Carboxäthyl-Form entsprechenden Produkte entstehen.

Nach dieser Hypothese¹⁾ sind aus allen monosubstituierten Acetessigestern und aus Diäthyl-acetessigester die gleichen Kohlenwasserstoffe zu erwarten²⁾, wie nach der Annahme A. Für Methyl-propyl-acetessigester (aus Methyl-acetessigester) dagegen 3-Äthylhexan, für Methyl-isopropyl-acetessigester (aus Methyl-acetessigester) 2-Methyl-3-äthyl-pentan und für Methyl-benzyl-acetessigester (aus Benzyl-acetessigester) 1-Phenyl-3-methyl-pentan. Die letztgenannten Kohlenwasserstoffe sind unbekannt, ihre Siedepunkte dürften aber in der beobachteten Höhe liegen.

Die bisubstituierten Acetessigester gestatten eine einfache experimentelle Prüfung der Hypothese insofern, als die letztere andere Produkte fordert, wenn die Substitution der Acetessigester in umgekehrter Reihenfolge geschieht.

Die vorliegenden Befunde verlangen also dringend und nach verschiedenen Richtungen eine Weiterbearbeitung, die aber bei der Subtilität der Arbeit nur dann einen klärenden Erfolg haben kann, wenn sie mit größter Sorgfalt und mit nicht unbedeutenden Hilfsmitteln durchgeführt wird. Ich bedauere tief, daß mir äußere Umstände diese Weiterarbeit zunächst verbieten, hoffe aber, in einiger Zeit wieder Kraft und Arbeitsgelegenheit dafür zu bekommen.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Franz Andre.)

Zur Reduktion des Isobutyl-acetessigesters.

Tafel und Jürgens³⁾ haben den von Kahlbaum bezogenen Isobutyl-acetessigester nach einmaliger Fraktionierung im Vakuum

¹⁾ Nebenbei würde die Hypothese eine Erklärung bieten für den auffallend großen Widerstand, welchen die Dialkylacetessigester der Verseifung entgegensetzen und welcher beim Dimethyl-Derivat am kleinsten ist.

²⁾ Sie begegnet also zurzeit den gleichen Schwierigkeiten wie die Hypothese A.

³⁾ B. 42, 2555 [1909].

reduziert. Wir haben nachträglich den käuflichen Ester durch die Analyse und die Verseifung zu Isoamyl-methyl-keton¹⁾ auf seine Identität geprüft und diese bestätigt gefunden. Es war aber doch möglich, daß solcher Ester von der richtigen Elementarzusammensetzung neben Acetessigester Diisobutyl-acetessigester enthielt.

Wir haben daher eine größere Menge des destillierten Esters mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt²⁾, wobei etwa 6% verloren gingen. Der wieder destillierte Ester wurde nach der von Michael³⁾ angegebenen Methode in ätherischer Lösung mit Natrium ins Natriumsalz verwandelt und dieses durch Wasser als Hydrat gefällt. Das mit Äther gewaschene Hydrat wurde mit Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Ester mit Kaliumcarbonat getrocknet und wieder im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄ 102.4—104°. Der Verlust an Ester betrug etwa die Hälfte.

Die Reduktion wurde mit je 15 g käuflichem (frisch fraktioniertem) und mit gereinigtem Ester mehrmals unter gleichen Bedingungen wie früher, zum Teil aber unter Ersatz der Blei-Kathode durch eine gleichgeformte Cadmium-Kathode (s. unten) wiederholt und die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs bestimmt, nachdem derselbe sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet worden war⁴⁾. Ein wesentlicher Unterschied im Siedeverhalten des Produkts wurde nicht beobachtet, ob es aus käuflichem oder gereinigtem Ester, ob an Blei oder Cadmium dargestellt war. In allen 6 Fällen fiel bei der Destillation (754 mm Druck) der erste Tropfen bei 116.5° oder 116.8° und stieg das Thermometer nicht über 117.8° oder 118.3°. (Tafel und Jürgens, Sdp.₇₅₁ 117—118°.) Es mußte ferner daran gedacht werden, daß die komplizierteren Acetessigester unter den Reaktionsbedingungen der Elektrolyse eine Umlagerung erleiden.

Wir haben daher 25 g Isobutyl-acetessigester vom Sdp.₁₃ 100.8—102° mit 75 g 30-proz. Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol auf 250 cem verdünnt, dann 1½ Stunden auf 60° gehalten, wobei keine Gasentwicklung (Verseifung) eintrat. Der durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Waschen der Ätherlösung mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers wiedergewonnene Ester wog 20.5 g und siedete unter 13 mm Druck fast vollständig zwischen 101° und 102.5°. Der Siedepunkt war also innerhalb der Fehlergrenzen gleich geblieben.

Endlich war die Möglichkeit gegeben, daß bei der Reduktion der Acetessigester analog der Pinakonbildung aus Ketonen, bimolekulare Kohlen-

¹⁾ Das gewonnene Keton lieferte (B. 42, 3146 [1909]) bei der elektrolytischen Reduktion ein Heptan, dessen Siedepunkt mit dem von Purdie für reines Isoheptan angegebenen übereinstimmt.

²⁾ vergl. Elion, R. 3, 345 [1884].

³⁾ B. 38, 2094 [1905].

⁴⁾ Bezüglich der Art der Destillation vergl. oben S. 442, Anm. 2.

wasserstoffe, aus Isobutylacetessigester also 2.4.5.6.7.9-Hexamethyl-dekan, entstehen. Der Siedepunkt dieses Hexadekans wird aber, nach dem des normalen und des 7.8-Dimethyl-tetradekans zu schließen, etwa bei 250°, also ca 130° höher liegen als der des 2.4-Dimethyl-hexans, und es erscheint ausgeschlossen, daß durch Verunreinigung des letzteren mit dem bimolekularen Produkt die Abweichung unserer Siedebestimmungen von denen Clarkes hervorgerufen wird. Ein solches Gemisch müßte etwa beim Siedepunkt des monomolekularen Produkts zu sieden beginnen und einen ungleich größeren Siedebereich haben, als wir ihn beobachteten.

Verwendung von Cadmium-Kathoden.

Wie erwähnt, haben wir einen Teil der neueren Reduktionsversuche statt an einer Blei- an einer Cadmium-Kathode ausgeführt. Es geschah dies, weil nach den Versuchen mit Ketonen¹⁾ damit eine bessere Ausbeute zu erwarten war, und tatsächlich haben wir bei unseren neuen Versuchen an Cadmium stets mehr (50—60%) der theoretisch möglichen Menge Kohlenwasserstoff bekommen als an Blei, aber merkwürdigerweise haben wir neuerdings an letzterem nie mehr die von Tafel und Jürgens beobachtete Ausbeute von 60%, sondern in einer großen Zahl von Versuchen übereinstimmend nur 40—45% erhalten. Aber auch sonst zeigte die Reduktion an Blei neuerdings ein verändertes Bild, insofern früher zu Beginn stets eine auffallend hohe Klemmenspannung und Wärmeentwicklung von der Kathode beobachtet worden war und nach der Operation die Kathode ein poliertes Aussehen zeigte, während beide Erscheinungen neuerdings ausblieben. Es muß der Unterschied wohl auf eine Veränderung der Bleikathode zurückzuführen sein, aber auch ihre Erneuerung brachte jene Erscheinungen nicht mehr zurück, so daß wir nicht angeben können, worauf der Unterschied beruht. Da jene Wärmeentwicklung sehr unbequem ist und an Cadmium-Kathoden ohne sie recht gleichmäßig ungefähr die gleichen Ausbeuten erhalten werden, wie an Blei mit ihr, so werden allgemein Cadmium-Kathoden²⁾ zur Reduktion der Acetessigester vorzuziehen sein.

Verhalten des Reduktionsprodukts gegen Schwefelsäure.

Früher wurde der rohe Kohlenwasserstoff mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, um ihn von etwa beigemengtem Olefin zu befreien. Wir haben versucht, mit einer 99.6-prozentigen Schwefelsäure einen rascheren Erfolg zu erzielen und haben 15 cm des Kohlenwasserstoffs einmal mit 15 cm, dann 4-mal mit 7 cm der

¹⁾ Vergl. B. 42, 3146 [1909]; Z. El. Ch. 17, 972 [1911].

²⁾ Cadmium-Apparate lassen sich durch Gießen und Bearbeiten auf der Drehbank leicht herstellen. Wir haben bisher an Cadmium ohne weiteres die für Blei ausprobierten Bedingungen der Reduktion angewendet. Es ist daher wahrscheinlich, daß durch geeignete Abänderung derselben an Cadmium die Ausbeute an Kohlenwasserstoff noch erhöht werden kann.

Schwefelsäure je 2 Stunden auf der Schüttelmaschine in einem graduerten Zylinder bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dabei verschwanden jedesmal 0.4—0.5 ccm Kohlenwasserstoff. Die Schwefelsäure färbte sich jedesmal gelb und roch nach schwefliger Säure. Das Octan enthielt also offenbar keine nennenswerten Mengen Olefin, ist aber gegen die hochprozentige Säure nicht ganz beständig. Der Siedebereich des Präparats zeigte sich nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat gegenüber dem nicht mit Schwefelsäure behandelten Produkt verbreitert auf (754 mm) 116.7—119.7°. Die ersten Teile des Destillats waren etwas trübe. Es wurde am Rückflußkühler 2 Stunden über reinem Natrium gekocht und wieder destilliert. Es destillierten von 117.1—117.5° 1.5 g, bis 117.8° 3.2 g, bis 118.3° 1.3 g, bis 118.9° 1 g. Es sind also durch die Behandlung mit Schwefelsäure nicht unbeträchtliche Mengen höher siedender Kohlenwasserstoffe¹⁾ entstanden. Ganz analoge Beobachtungen machten wir mit einer weiteren Probe von 9 ccm Kohlenwasserstoff, und als wir unseren ganzen Vorrat an mit hochprozentiger Schwefelsäure behandeltem Octan nach 5 Monate langem Stehen in verschlossener Glasflasche erneut (im gleichen Apparat, mit dem gleichen Thermometer) destillierten, zeigte sich der Siedebereich noch mehr verbreitert auf 116.8—121.3° (746 mm). Es scheint also der Kohlenwasserstoff auch für sich, vielleicht unter der katalytischen Wirkung minimaler, aus der Schwefelsäure stammender Verunreinigungen eine langsame Veränderung unter Bildung höher siedender Produkte zu erleiden. Jedenfalls sind bisher die am Rohprodukt der Reduktion des Isobutyl-acetessigesters nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser²⁾ und Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Natrium bestimmten Siedetemperaturen die zuverlässigsten. Nach ihnen dürfte das Octan aus Isobutyl-acetessigester in reinem Zustande unter Normaldruck zwischen 117.5—118° sieden. Eine genauere Angabe ist ohne weitere Untersuchung des chemischen Verhaltens des Kohlenwasserstoffs nicht wohl möglich.

Nach den im allgemeinen Teil gegebenen Erwägungen liegt in demselben das 2-Methyl-heptan oder vielleicht das 3-Methyl-heptan vor.

Octan aus sek. Butyl-acetessigester.

Den zur Gewinnung des sek. Butyl-acetessigesters nötigen Butylalkohol haben wir aus Methyl-äthyl-keton durch elektrolytische Reduktion

¹⁾ Diese höher siedenden Fraktionen haben im Gegensatz zum reinen Präparat Petroleumgeruch.

²⁾ Der Kohlenwasserstoff sammelt sich bei dem l. c. geschilderten Reduktionsverfahren in der Vorlage nur mit etwas Alkohol verunreinigt an.

gewonnen unter Verwendung von Bleikathoden und einer wäßrigen Natriumacetatlösung als Lösungsmittel¹⁾. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Natriumsulfat-Lösung, die Kathodenflüssigkeit bestand aus 50 g frisch destilliertem Keton (Kahlbaum) und 40 g Natriumacetat in Wasser zu 500 ccm gelöst. Stromstärke 50 Amp. bei 200 qcm Kathodenfläche, Dauer 2½ Stdn., Temperatur 30–35°.

Aus 500 g Keton wurden 305 g wasserhaltiger, zwischen 84–99° siedender Alkohol gewonnen. Die völlige Entwässerung mit Kalk und dann mit Calciumspänen und endlich mit Magnesiumamalgam war sehr verlustreich, es blieben 127 g vom Sdp. 97.5–98.2°. Daraus wurden nach der üblichen Methode 243 g *sek.* Butyljodid, Sdp.₇₄₈ 119–120°, gewonnen. Der Butylacetessigester wurde unter den von René Loquin²⁾ angegebenen Kautelen aus frisch im Vakuum destilliertem Acetessigester (Sdp.₁₅ 74.8–75.5°) bereitet und durch Ausschütteln mit Natriumbisulfid von Acetessigester befreit, endlich nach Michael über die Natriumverbindung gereinigt³⁾. Die letztere Operation war mit großen Verlusten (fast die Hälfte) verbunden, weil sich das Natriumsalz auf den Wasserzusatz schlecht abschied. Sdp._{14.5–15} 102.5–104.1. (Analyse: C 64.5, H 9.61 statt 64.52 und 9.67°)

Die Reduktion des Esters geschah an Bleikathoden bei 65° wie früher beschrieben in Portionen von 15 g. Ausbeute übereinstimmend 3.5 g — 36 % der theoretisch möglichen Menge. Der Kohlenwasserstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Er ging vollkommen zwischen 117.8° und 118.2° (746 mm) über.

0.1882 g Sbst.: 0.5796 g CO₂, 0.2643 g H₂O. — 0.1091 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.1541 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.01, » 15.70.

Nach den Erörterungen im allgemeinen Teil liegt das 3-Methylheptan oder vielleicht ein Gemenge von 4-Methylheptan mit 3-Äthylhexan vor.

Octan aus Methyl-propyl-acetessigsäure-methylester.

Methyl-acetessigsäure-methylester, von Kahlbaum bezogen, wurde mit Natriumbisulfidlösung von etwa vorhandenem, nicht methyliertem Ester befreit und fraktioniert. Die bei 11 mm Druck zwischen 63.8° und 64° übergehende Hauptfraktion wurde in wasserfreier, methylalkoholischer Lösung mit Natrium und Propyljodid vom Sdp. 102–103° (aus Propylalkohol gewonnen) behandelt. Der gewonnene Ester zeigte einen großen Siedebereich. Die bei 11 mm zwischen 79 und 85° siedende Fraktion (ca. 75 % des Rohprodukts) wurden nach Michael⁴⁾ durch Kochen mit dem gleichen Volumen 25 prozentiger Kalilauge

¹⁾ Vergl. Elbs und Brand, Z. El. Ch. **8**, 783 [1902].

²⁾ Bl. [3] **31**, 757. ³⁾ S. oben beim Isobutyl-acetessigester.

⁴⁾ B. **38**, 2096 [1905].

von sekundärem Ester befreit. Der Rest siedete bei 11 mm von 80—84°. Analyse (gereinigter Ester): C 62.70, H 9.15 statt 62.79 und 9.3.

Die Reduktion des Methyl-propyl-acetessigesters geschah an Cadmium. 15 g lieferten 4—5 g Kohlenwasserstoff. Er wurde mit 99.6-proz. Schwefelsäure, dann mit Wasser geschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet und siedete¹⁾ zwischen 116.1° und 118.2° (752 mm). Der Geruch war angenehm ligroinartig.

0.1009 g Sbst.: 0.3115 g CO₂, 0.1417 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.
Gef. » 84.19, 84.14, » 15.60, 15.69.

Vermutlich ist der Kohlenwasserstoff 4-Methyl-heptan. Es kann aber auch 3-Methyl-heptan oder 3-Äthyl-hexan oder endlich ein Gemenge von letzterem mit 4-Methyl-heptan vorliegen.

Octan aus Methyl-isopropyl-acetessigsäure-methylester.

Bereitung und Reinigung des tertiären Esters geschehen, vom käuflichen Methyl-acetessigsäure-methylester ausgehend, wie beim *n*-Propylderivat beschrieben. Das nötige Isopropyljodid wurde aus Glycerin gewonnen; es siedete bei 89.5—90.5°, der gereinigte Ester selbst bei 11.5 mm Druck zwischen 73° und 76°.

Analyse: C 62.65, H 9.22 statt 62.79 und 9.30.

Die Reduktion des Esters, an Cadmium durchgeführt, ergab 45 % der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff. Nach dem Behandeln mit 99.6-proz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen zeigte das Produkt den auffallend großen Siedebereich von 110—118° (756 mm). Der Geruch war angenehm ligroinartig.

0.1297 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.1826 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.1892 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.
Gef. » 83.98, 84.17, » 15.65, 15.68.

Das Produkt erscheint nach seinem Siedeverhalten als Gemenge. Bezüglich seiner Bestandteile sei auf das in der Einleitung Gesagte verwiesen.

Heptan aus Isopropyl-acetessigester.

Frisch destillierter Acetessigester (69 g) wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst, mit Natrium behandelt und mit Isopropyljodid (aus Glycerin Sdp.₇₃₇ = 88.5—89.5°) 4 Stunden unter Verschuß auf dem Wasserbade erhitzt. Das rohe Esterprodukt (70 g) wurde zur Entfernung unveränderten Acetessigesters

¹⁾ Eine aus nicht mit Kalilauge behandeltem Ester gewonnene Probe zeigte den Sdp.₇₅₂ = 115—118°.

mit Bisulfitlösung geschüttelt, der Rest (62 g) nach Michael in ätherischer Lösung in Natriumsalz verwandelt und dieses als Hydrat gefällt, wobei aber ölige Teile mit ausfielen. Das mit Äther sorgfältig gewaschene Hydrat lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure nur mehr 30 g Ester vom Sdp.₁₈ = 93–94,5°.

Die Reduktion des Esters an Cadmium ergab ein Produkt, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat zwischen 90,8° und 93,5° (Hauptmenge 91–92°, Druck 753 mm) überging. Nach längerem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Lauge und Trocknen destillierte das Öl zwischen 91° und 92,6° (747 mm).

0.1023 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.1516 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.1619 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 84,0, H 16,0.
Gef. » 83,89, 84,11, » 16,09, 15,90.

Der Kohlenwasserstoff ist entweder nicht vollkommen reines 2-Methyl-hexan, oder aber 3-Methyl-hexan.

Normalhexan aus Äthyl-acetessigester.

Der Äthyl-acetessigester wurde unter den von René Locquin¹⁾ angegebenen Kautelen bereitet, mit Bisulfit von Acetessigester befreit und zur Entfernung von Dialkylester, wie oben beim Isobutyl-acetessigester beschrieben, über das Natriumsalz gereinigt, was wieder mit einem Materialverlust von 45% verbunden war. Der gereinigte Ester siedete unter 14 mm Druck bei 84°.

Analyse: C 60,62, H 8,81 statt 60,76 und 8,86.

Die Reduktion des Esters ergab sowohl an Blei als an Cadmiumelektroden ca. 50% der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat ging das Rohprodukt zwischen 68° und 69,6° (742 mm) über. Nach einstündigem Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Lauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat fiel beim Destillieren aus dem Wasserbad der erste Tropfen bei 68,2°, das Thermometer stieg nicht über 69,1° (742 mm).

0.1231 g Sbst.: 0.3777 g CO₂, 0.1774 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.1643 g H₂O.

C₆H₁₄. Ber. C 83,72, H 16,28.
Gef. » 83,69, 83,58, » 16,01, 15,98.

Gegen kalte Kaliumpermanganat-Lösung ist der Kohlenwasserstoff vollkommen beständig. Es schien dies eine Bestätigung seiner

¹⁾ Bl. [3] 31, 757 [1904].

Verschiedenheit vom 3-Methyl-pentan zu sein, das als Reduktionsprodukt erwartet worden war. Zelinsky und Zelikow¹⁾ haben nämlich mitgeteilt, daß das 3-Methyl-pentan, welches sie nach der zuerst von Wislicenus angewendeten Methode aus Methyl-äthyl-acetessigester durch Umwandlung in Methyl-sek.-butyl-ke-ton, Methyl-sek.-butyl-carbinol und in das Jodid und Reduktion des letzteren erhalten hatten, von kalter Permanganat-Lösung rasch und glatt oxydiert werde. Wir können aber diese Angabe nicht bestätigen. Wir haben das 3-Methyl-pentan aus Kahlbaumschem Methyl-äthyl-acetessigester (Fraktion 93—94° bei 20 mm Druck, zur Entfernung von Monoalkylester mit 25-proz. Kalilauge geschüttelt) durch Verseifung zu Methyl-sek.-butyl-ke-ton (Sdp.₇₅₅ = 117—118°) und elektrolytische Reduktion des letzteren dargestellt und schon das Rohprodukt ebenso beständig gegen Permanganat befunden wie das *n*-Hexan. Den Siedebereich des Rohprodukts fanden wir etwas enger als Wislicenus, nämlich 63.5—65.5° statt 62—66°. Während aber Wislicenus und ebenso Zelinsky und Zelikow für das mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte Produkt den Sdp. 62—64° angeben, veränderte unser Präparat seinen Siedebereich durch diese Behandlung nicht. Da aber das Ausgangsmaterial vielleicht etwas Diäthyl-acetessigester enthalten hat, möchten wir auf diese Abweichung keinen besonderen Wert legen. Es kam uns bei unserem Versuch nur darauf an, das Verhalten des Endprodukts gegen Permanganat zu prüfen.

Zum Schluß seien einige Korrekturen zusammengestellt, die sich aus dem Vorstehenden für die Publikation von Tafel und Jürgens²⁾ ergeben:

Die im experimentellen Teil gegebenen Überschriften sollen lauten: *n*-Heptan (statt »3-Methyl-hexan«) aus Propyl-acetessigester, *n*-Octan (statt »3-Methyl-heptan«) aus Butyl-acetessigester, Octan (statt »2.4-Dimethyl-hexan«) aus Isobutyl-acetessigester, 3-Äthyl-hexan (statt »3-Methyl-3-äthyl-pentan«) aus Diäthyl-acetessigester, Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₆ (statt »2-Benzyl-butan«) aus Benzyl-acetessigester, Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₈ (statt »2-Methyl-2-benzyl-butan«) aus Methyl-benzyl-acetessigester.

Bezüglich der Natur der hier nicht näher benannten Kohlenwasserstoffe sei auf die Einleitung verwiesen.

¹⁾ B. 34, 2866 [1901].

²⁾ B. 42, 2548 [1909].

**59. J. Grabowski und L. Marchlewski:
Zur Hämopyrrol-Frage.**

(Vorläufige Mitteilung; eingegangen am 8. Februar 1912.)

Der eine von uns hat in einer Reihe von Mitteilungen mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß Hämopyrrol, welches nach der Methode von Nencki und Zaleski aus Hämin erhalten wurde, mit Diazoniumsalzen reagiert unter Bildung von Substanzen, von denen bis jetzt zwei genauer untersucht werden konnten. Die Methode besteht in der Behandlung der ätherischen Lösung des Hämopyrrols mit der wäßrigen, chlorwasserstoff-haltigen Lösung des Diazoniumsalzes¹⁾. In der Regel wurden zwei Substanzen erhalten, denen auf Grund der Analysen die folgenden Formeln zugeschrieben wurden:

$(C_6H_5.N_2.C_8H_{11}N.N_2.C_6H_5)HCl$ (Schmp. 233° bzw. 241°)
und $(C_6H_5.N_2.C_5H_{10}N.C_5H_{10}N.N_2.C_6H_5)HCl$ (Schmp. 268°).

In einem Falle wurden außer diesen Körpern noch zwei andere beobachtet, aber nur in geringen Mengen, so daß eine genauere Untersuchung ausbleiben mußte. Der eine derselben vom Schmp. 186° konnte jedoch auch analysiert werden; die Analysenresultate stimmten nicht genau auf die Formel $C_{20}H_{22}N_5Cl$, trotzdem wurde es für möglich gehalten²⁾, daß die Körper vom Schmp. 233° und 186° isomer sind und Chlorhydrate der Azo-diazoamino-Farbstoffe,



vorstellen.

Das Hämopyrrol-Problem wurde neuerdings bekanntlich von Knorr und Heß³⁾ auf synthetischem Wege in Angriff genommen. Sie erhielten nach einer durchsichtigen Methode das Dimethyl-äthylpyrrol,



und fanden, daß es, obwohl ähnlich, so doch in manchen Punkten verschieden ist von dem Hämopyrrol, welches Piloty erhalten hatte. Da die Azoverbindungen des Hämopyrrols sehr charakteristische Verbindungen sind, so ergab sich die Aufgabe, das synthetische Produkt auf seine Fähigkeit, mit Diazoniumverbindungen zu reagieren, zu prüfen.

¹⁾ Willstätter (A. 385, 188 [1911]) gibt irrtümlich an, daß die angewandte Methode diejenige von Fischer und Hepp gewesen sei.

²⁾ Marchlewski, H. 56, 319 [1908]. ³⁾ B. 44, 2758 [1911].

Der Versuch wurde genau in derselben Art ausgeführt, wie er früher für Hämopyrrol beschrieben wurde. Das synthetische Produkt (nach der von Willstätter modifizierten Knorr'schen Synthese dargestellt) wurde in ätherischer Lösung der Wirkung von 2 Molekeln Benzoldiazoniumchlorid in wäßriger Lösung unterworfen. Hierbei wurde jedoch ein ganz anderes Verhalten als im Falle des Hämopyrrols beobachtet. Bei letzterem kennzeichnet sich die Reaktion sehr bald durch eine violettbraune Farbe der Ätherschicht; nach dem Abtrennen derselben werden nach kurzer Zeit orange gefärbte Nadeln abgeschieden, die jedoch sehr bald verschwinden unter Bildung von rotviolettten Nadeln, welche nach dem Reinigen und Umkrystallisieren ¹⁾ bei 233° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}N_3Cl$ besitzen. Im Falle des synthetischen Produktes verlief die Reaktion ganz anders. Sobald die ätherische Lösung des Produktes mit der wäßrigen Diazoniumlösung durchgeschüttelt wurde, bildete sich eine dicke, orange gefärbte Abscheidung, welche aus feinen, seideglänzenden Nadelchen bestand. Längeres Schütteln des Gemisches änderte dabei nicht viel. Die gebildeten Nadeln wurden daher auf einer Nutsche abfiltriert, mit 10-proz. Salzsäure tüchtig durchgewaschen, zuerst an freier Luft und dann im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck über Calciumchlorid zum konstanten Gewicht getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab, daß wir mit dem Chlorhydrat des Benzolazo-dimethyl-äthylpyrrols zu tun haben.

0.1015 g Sbst.: 14.45 ccm N (16.6°, 740.5 mm).

$(C_9H_{12}N.N_2.C_6H_5)HCl$. Ber. N 15.94. Gef. N 16.08.

Die Nadeln zeigen keinen Schmelzpunkt. Bei 120° beginnt Zersetzung und bei ca. 155° findet Aufschäumen der Probe statt. Es wurde nun versucht, dieses Monoazoderivat nach der Methode von Fischer und Hepp in ein Disazoderivat umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde es in wäßrigem Alkohol gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Eine Reaktion blieb aus. Resultatlos verlief auch die Kombination in essigsaurer Lösung.

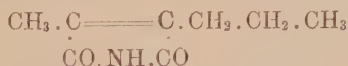
Dieses Resultat hat, wie wir glauben, für die Hämopyrrolfrage besondere Bedeutung. Es ist ein Beweis, daß Trisubstitutionsprodukte des Pyrrols überhaupt nur mit einem Molekül Diazoniumsalz zu reagieren vermögen, und es scheint, daß die frühere Ansicht, nach welcher im Hämopyrrolabkömmling $C_8H_{11}N.(N_2C_6H_5)_2$ eine $N_2.C_6H_5$ -Gruppe an den Stickstoff gebunden ist, doch unwahrscheinlich ist. Bekanntlich wurde die Azo-diazoamino-Kon-

¹⁾ Bio. Z. 10, 437 [1908].

zeption des Körpers $C_{20}H_{22}N_5Cl$ durch den Küsterschen Oxydationsversuch des Hämopyrrols aufgedrängt, während früher seine Bildung als eine Stütze der Annahme betrachtet wurde, daß im Hämopyrrol zwei Wasserstoffatome, welche an Kohlenstoffatomen haften, unbesetzt sind.

Es fehlte übrigens auch nicht an Bemühungen unsererseits, die Konstitution der Hämopyrrol-Farbstoffe weiter zu verfolgen. Der spärlichen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials wegen konnten allerdings nur wenige qualitative Versuche ausgeführt werden. Erwähnt sei, daß mit der angenommenen Azo-diazoamino-Natur des Farbstoffes seine große Stabilität nicht übereinstimmt. Gegen Salzsäure ist er nicht empfindlich. Dies folgt bereits aus der Tatsache, daß die Krystallisation des Chlorhydrates aus salzsauren, warmen Lösungen erfolgte. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade blieb der Farbstoff unverändert; es konnte wenigstens konstatiert werden, daß er seine spektralen Eigenschaften nicht verändert hat. Ebenso wenig fand eine Reaktion mit der sogenannten H-Säure statt. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß zu der alkalischen H-Säure-Lösung eine alkoholische Lösung des freien Farbstoffes zugesetzt wurde. Die H-Säure befand sich im großen Überschuß. Nach 48-stündigem Stehen wurde Wasser zugesetzt und mit Äther extrahiert; letzterer färbte sich prächtig rot, und die Lösung zeigte das Spektrum des unveränderten Farbstoffes. Erwähnt sei, daß das Spektrum der Monoazopyrrole sehr verschieden ist von dem der Disazopyrrole.

Dieser Sachverhalt lenkte uns von neuem zu einer Hämopyrrolsynthese, die der eine von uns mit Buraczewski¹⁾ vor mehreren Jahren durchzuführen versuchte. Sie bestand in der pyrogenen Reduktion des Methyl-*n*-propyl-maleinimids,



Wir erhielten damals daraus einen Farbstoff, der leider nicht zur Krystallisation zu bringen war, welcher aber mit dem Hämopyrrolisazo-Farbstoff ein identisches Spektrum aufwies. Diesen Versuch haben wir jetzt wiederholt und können die früheren Angaben nur bestätigen. Da uns etwas größere Mengen des Imids zur Verfügung standen, gelang es diesmal, die gebildeten Farbstoffe des Typus $C_{20}H_{22}N_5Cl$ und $C_{28}H_{33}N_6Cl$ in Form der Chlorhydrate zur Krystallisation zu bringen. Aber auch jetzt noch reichte die Menge nicht aus, um sie durchzuanalysieren. Es ist aber ab-

¹⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1904, S. 1; 1906, S. 13.

solut sicher, daß die synthetischen Farbstoffe sowohl in salzsaurer wie in neutraler Lösung genau das gleiche Spektrum aufweisen, wie die aus dem natürlichen Hämopyrrol erhaltenen. Nun haben die optischen, speziell spektroskopischen Methoden, bei der Untersuchung des Verwandtschaftsproblems des Blut- und Blattfarbstoffes im hiesigen Laboratorium einen bekanntlich so sicheren Anhaltspunkt für die chemische Forschung gegeben, daß wir aus der Identität der spektralen Eigenschaften der verglichenen Azofarbstoffe den Schluß zu ziehen wagen, daß das Hämopyrrolproblem vor allem im Bereich der β, β -Disubstitutionsprodukte des Pyrrols zu verfolgen ist.

Mit der Reduktion des Methyl-propyl- und Methyl-isopropylmaleinimids sind wir weiter beschäftigt.

Krakau, den 6. Februar 1912.

60. Emil Fischer und Karl Zach: Über neue Anhydride der Glucose und Glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

Das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin¹⁾ ist für die Gewinnung neuer Derivate des Methyl-glucosids und der Glucose ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial. Vor Jahresfrist haben wir seine Zersetzung durch Ammoniak geschildert²⁾. Hierbei entsteht ein Aminomethylglucosid und daraus durch nachträgliche Hydrolyse eine Base, die wahrscheinlich mit dem Glucosamin isomer ist.

Wir haben jetzt die Wirkung von Barythydrat auf das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin untersucht, in der Erwartung, durch Ablösung des Broms und der drei Acetylgruppen wieder Methylglucosid oder eine stereoisomere Verbindung zu erhalten. Denn beim Eintritt des Broms und seiner späteren Wiederablösung konnte ja leicht eine Waldensche Umkehrung eintreten. Das Resultat war aber ganz anders. An Stelle eines Methylglucosids entsteht in ziemlich glatter Weise ein Körper von der Formel $C_7H_{12}O_5$, der ein Mol. Wasser weniger als das Glucosid enthält, und den wir deshalb vorläufig Anhydro-methyl-glucosid nennen. Dasselbe läßt sich unter sehr geringem Druck unzersetzt destillieren, bildet ein kry-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

²⁾ B. 44, 132 [1911].

stallinisches Hydrat und wird durch Emulsin nicht in Zucker verwandelt. Dagegen läßt es sich leicht durch warme, verdünnte Säuren hydrolysieren. Hierbei entsteht ein schön krystallisierender Stoff $C_6H_{10}O_5$, den wir nach seiner Bildungsweise als intramolekulares Anhydrid der Glucose betrachten und deshalb einstweilen als Anhydro-glucose bezeichnen wollen. Er zeigt die größte Ähnlichkeit mit den Hexosen, unterscheidet sich aber durch das Verhalten gegen fuchsin-schweiflige Säure, die er ähnlich den gewöhnlichen Aldehyden, allerdings viel langsamer, färbt. Mit Phenylhydrazin gibt er in der Kälte ein Hydrazon und in der Wärme ein Osazon, das sich wiederum vom Phenylglucosazon durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß der Körper die reaktionsfähige Atomgruppe der Aldohexosen enthält.

Ob die in dem übrigen Teil des Moleküls liegende Anhydridbindung dem Äthylenoxyd oder Trimethylenoxyd entspricht, oder ob es sich um einen Hydrofuranring handelt, wie es die Formel



O ———

anzeigt, können wir noch nicht entscheiden. Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, daß mit der Einführung und Ablösung des Broms eine Änderung der Konfiguration gegenüber der ursprünglichen Glucose stattgefunden hat. Die Anhydroglucose ist sicherlich verschieden von den Produkten, die man bisher als Anhydride der Glucose bezeichnete, z. B. dem Glucosan, Lävoglucosan usw., und wir sind überzeugt, daß sie einen bisher unbekannten Typus von Zuckerderivaten darstellt. Wir werden uns deshalb bemühen, durch Abbau ihre Struktur festzustellen. Die Beständigkeit und glatte Bildungsweise dieses Glucosederivates und der entsprechenden Glucoside machen es wahrscheinlich, daß sie auch in der Natur gebildet werden, und man wird gut tun, zukünftig bei der Untersuchung von natürlichen Glucosiden, die durch Emulsin nicht spaltbar sind, an die Anwesenheit dieser Anhydride zu denken. Das für obige Versuche als Ausgangsmaterial dienende Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin wird bereitet aus der Aceto-dibrom-glucose¹⁾, die aus Pentaacetyl-glucose durch längere Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht. Im Besitz größerer Mengen haben wir noch folgende Verwandlungen des Dibromids untersucht. Ebenso wie mit Methylalkohol läßt es sich durch Menthol und Silbercarbonat in das entsprechende Triacetyl-menthol-glucosid-bromhydrin verwandeln, und dieses wird durch Alkalien in Anhydro-menthol-glucosid übergeführt.

¹⁾ B. 35, 833 [1902].

Ferner gibt die Acetodibromglucose in feuchter Acetonlösung mit Silbercarbonat ein Produkt $C_{12}H_{17}O_5Br$, das der Tetraacetylglucose¹⁾ verglichen werden kann. Es ist offenbar das Bromhydrin der Triacetylglucose.

Anhydro-methyl-glucosid, $C_6H_9O_5 \cdot CH_3$.

10 g reines Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin wurden in 150 ccn eines Gemisches von gleichen Raumteilen Wasser und Alkohol heiß gelöst und nach Zugabe von 50 g reinem Bariumhydroxyd $[Ba(OH)_2 + 8H_2O]$ 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur der Lösung war 85—90°. Die gelb gefärbte und getrübbte Lösung wurde zum Schluß mit etwas Tierkohle aufgeköcht, filtriert, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther 4—5-mal ausgeköcht. Beim Verdampfen der vereinigten Auszüge unter vermindertem Druck blieb ein schwach gelb gefärbter Sirup, den wir in einem Claisen-Kolben aus dem Ölbade unter 0.2—0.3 mm Druck destilliert haben. Als die Temperatur des Bades 160—165° betrug, ging das Anhydrid als farbloser, dicker Sirup über. Für die Analyse dienten 2 Präparate verschiedener Darstellung:

0.1706 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.1071 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 0.2785 g CO_2 , 0.0981 g H_2O .

$C_7H_{12}O_5$ (176.10). Ber. C 47.70, H 6.87.

Gef. » 47.96, 47.89, » 7.02, 6.92.

Die Analyse läßt über die Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel. Dagegen ist bei ihren Eigenschaften schwer zu entscheiden, ob sie einheitlich oder ein Gemisch von Isomeren ist.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 3.5 g oder 76% der Theorie.

Zu den optischen Bestimmungen diente die wäßrige Lösung des frisch destillierten Sirups.

I. 0.1772 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 2.146 g, $d_{20}^{20} = 1.024$, Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 23° und Natriumlicht 5.79° nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{23} = -136.95^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung mit demselben Präparat gab $[\alpha]_D^{20} = -136.3^\circ$. Dagegen wurden bei anderen Präparaten auch niedrigere Werte beobachtet.

Das Anhydro-methyl-glucosid schmeckt stark bitter; es ist in Wasser äußerst leicht, auch in Alkohol noch leicht, dagegen in Essigäther ziemlich schwer löslich. Es ist etwas hygroskopisch. Unter günstigen Bedingungen gelingt es, ein krystallinisches Hydrat zu gewinnen. Wir erhielten es zuerst bei dem Versuch, das Anhydrid

¹⁾ ebenda 42, 2778 [1909].

durch 2-stündiges Kochen mit der 20-fachen Menge Wasser in Methylglucosid zurückzuverwandeln. Beim Verdunsten dieser wäßrigen Lösung im Vakuumexsiccator war nach einigen Tagen der Rückstand größtenteils krystallinisch erstarrt. Er wurde in ziemlich viel Chloroform (40—50 Gewichtsteile) kalt gelöst und die von dem geringen Rückstand abfiltrierte Flüssigkeit wieder im Vakuumexsiccator verdunstet. Die Masse war wiederum nur teilweise krystallisiert, und der anhaftende Sirup ließ sich nicht vollständig entfernen. Wir können deshalb die Zusammensetzung der Krystalle nicht genau angeben. Das Wasser geht bei 56° unter 12 mm Druck noch nicht fort. Wir haben deshalb unter demselben Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei schmilzt die Substanz und verliert alles Krystallwasser, denn der sirupöse Rückstand zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das destillierte Anhydro-methyl-glucosid.

0.1051 g Sbst: 0.1835 g CO_2 , 0.0636 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (176.10). Ber. C 47.70, H 6.87.

Gef. » 47.62, » 6.77.

Von Emulsin wird das Anhydrid nicht hydrolysiert, wie folgender Versuch zeigt:

Eine Lösung von 1 g Anhydro-methyl-glucosid in 10 ccm Wasser blieb mit 0.5 g käuflichem, aber stark wirksamem Emulsin unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 48 Stunden bei 35° stehen. In der Flüssigkeit war nach Entfernung der Eiweißstoffe kein reduzierender Zucker nachweisbar.

Anhydro-glucose, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Die Hydrolyse des Glucosids muß mit sehr verdünnten Säuren ausgeführt werden, da der Zucker gegen stärkere Säuren sehr empfindlich ist. Deshalb wird Anhydro-methyl-glucosid mit der 7-fachen Menge 4.5-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf 100° erhitzt, dann die schwach gelb gefärbte Lösung in der Kälte durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und unter geringem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird zunächst mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther aufgenommen, wobei noch eine geringe Menge Bariumsalze zurückbleibt. Versetzt man das Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther, so krystallisieren allmählich feine, lange Nadeln, die vielfach bis 1 cm lang werden. Durch Wiederholung dieser Operation gelingt es, die Substanz fast aschefrei zu bekommen. Zur Analyse und den optischen Bestimmungen diente ein 3-mal auf diese Weise umkrystallisiertes Präparat, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet war:

0.1554 g Sbst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0895 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (162.08). Ber. C 44.42, H 6.21.

Gef. » 44.52, » 6.44.

I. 0.1240 g Subst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.3274 g. $d^{20} = 1.033$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.20° nach rechts. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = +53.89^{\circ}$.

II. 0.1350 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 1.4451 g. $d^{20} = 1.033$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.18° nach rechts. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = +53.68^{\circ}$.

Die Anhydro-glucose schmeckt süßlich mit einem ganz schwachen Anklang an bitter. Sie ist in Wasser sehr leicht, auch in absolutem Alkohol noch recht leicht, aber in Essigäther ziemlich schwer löslich. Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 117° (korr. 118°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. Mit Alkalien gibt sie in der Wärme eine gelbe und später tief dunkle Färbung. Mit 5-prozentiger Salzsäure im Wasserbade erhitzt, zeigt sie schon nach einer Stunde je nach der Konzentration Gelbbis Braunfärbung.

Bemerkenswert ist ihr Verhalten gegen Fuchsinchwefligesäure. Bei einem Gehalt von 0.5% Fuchsin wird diese Lösung durch eine kleine Menge Anhydroglucose schon nach mehreren Minuten stark rot-violett gefärbt, während Traubenzucker unter denselben Bedingungen auch nach 12 Stunden keine Färbung erzeugt.

War dieselbe Fuchsinchwefligesäure durch Wasser auf das 10-fache verdünnt, so begann die Färbung durch die Anhydroglucose erst nach 15–20 Minuten, während die entsprechende Menge Benzaldehyd schon nach $\frac{1}{2}$ Minute kräftig färbte.

Die zum Vergleich herangezogene Tetraacetylglucose¹⁾ zeigte mit der starken Lösung von Fuchsinchwefligesäure erst nach einigen Stunden eine Färbung, die nach 16 Stunden ziemlich stark geworden war. Mit der verdünnten Lösung gab sie aber auch nach 20 Stunden noch keine Färbung. Es besteht also hier offenbar ein ziemlich starker Unterschied zwischen Glucose und ihrem Tetraacetylderivat auf der einen Seite und der Anhydroglucose auf der anderen Seite.

Da das Anhydromethylglucosid sehr wahrscheinlich die jetzt für Methylglucosid allgemein angenommene Gruppe C.C.C.CH.OCH_3

enthält, so könnte man in der Anhydroglucose die analoge Gruppe C.C.C.CH.OH annehmen, welche der Traubenzuckerformel von

Tollens entsprechen würde.

Dem scheinen nun allerdings das Verhalten gegen Fuchsinchwefligesäure und das Fehlen der Mutarotation zu widersprechen. Aber soll man daraus folgern, daß zwischen der Glucose und der Anhydro-

¹⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909].

glucose trotz aller sonstigen Ähnlichkeiten ein struktureller Unterschied besteht, daß also die erste ein intramolekulares Halbacetal und die zweite ein wahrer Aldehyd ist? Oder genügt die Annahme, daß die Halbacetalgruppe bei der Anhydroglucose sich leicht in die Aldehydgruppe verwandelt, und daß die Mutarotation ebenso wie bei dem später beschriebenen Triacetylglucosebromhydrin nur zufällig der Beobachtung bisher entgangen ist? Wir halten diese Frage noch nicht für spruchreif¹⁾.

Die Anhydroglucose ist isomer mit dem ebenfalls schön krystallisierenden Lävoglucosan (β -Glucosan) Tanrets (Bl. [3] 11, 949 [1894]),

¹⁾ Ich benutze diese Gelegenheit zu einer Meinungsäußerung über die Struktur der Glucose selbst.

Da ich früher wiederholt betont habe, daß die alte Aldehydformel die meisten Verwandlungen des Traubenzuckers einfacher darzustellen erlaubt, als die von Tollens vorgeschlagene Formel, und daß das Verhalten gegen Fuchsin-schwefligesäure allein kein zwingender Grund sei, die erste zu verlassen, so ist, wie mir privatim angedeutet wurde, die Meinung verbreitet, daß ich dauernd an der Aldehydformel festhalte. Das trifft nicht zu. Ich habe allerdings bei der Diskussion der Struktur der Glucose, ihrer beiden Pentaacetate und der Glucoside darauf aufmerksam gemacht, daß die Formel von Tollens auch die Annahme von 2 stereoisomeren Formen des Traubenzuckers notwendig mache, die man damals noch nicht kannte. (B. 26. 2406 [1893])

Ich habe mich ferner im Jahre 1895 (B. 28, 1148 [1895]), nachdem Villiers und Fayolle (Bl. [3] 11, 692 [1894]) die Färbung einer möglichst neutralen Lösung von Fuchsin-schwefligersäure durch Glucose angegeben hatten, wiederum dahin geäußert, daß noch kein Grund vorliege, die Aldehydformel zu verlassen.

Ich muß aber jetzt gestehen, daß dem Versuch von Villiers und Fayolle, die möglichst neutrale Reagens und außerordentlich große Mengen von Glucose zum Erzeugen der Färbung anwandten, gegenüber den negativen Resultaten anderer Beobachter keine große Bedeutung zugeschrieben werden kann.

Ferner haben sich bald nachher durch Tanrets Entdeckung der zweiten krystallisierten Form der Glucose [1895] unsere Vorstellungen über die Ursache der Mutarotation wesentlich geändert. Die Mehrzahl der Beobachtungen spricht z. Z. dafür, daß nur 2 Formen des Traubenzuckers bestehen, die sich in wäßriger Lösung gegenseitig ineinander verwandeln und deshalb schließlich im Gleichgewicht befinden.

Seitdem endlich E. F. Armstrong gezeigt hat, daß diese beiden Formen der Glucose sehr wahrscheinlich zuerst aus den beiden stereoisomeren Methylglucosiden durch Enzyme entstehen, bin auch ich der Ansicht, daß die Formel von Tollens der alten Aldehydformel vorzuziehen ist.

E. Fischer.

unterscheidet sich aber davon scharf nicht allein durch die physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch das chemische Verhalten.

Phenylhydrazon der Anhydro-glucose, $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Es bildet sich sehr leicht beim Zusammentreffen der Anhydroglucose mit Phenylhydrazin sowohl in wäßriger, wie auch in essigsaurer Lösung. Am leichtesten wird es dargestellt durch Verreiben der Substanz mit der doppelten Menge reinen Phenylhydrazins. Dabei entsteht zuerst eine gelbe ölige Lösung. Nach einiger Zeit, rascher beim gelinden Erwärmen, erstarrt die Masse und wird durch Waschen mit Äther vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit. Für die Analyse haben wir sie aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1564 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 0.1568 g Sbst.: 14.7 ccm N (33 Proz. KOH) (16° , 757 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ (252.15). Ber. C 57.11, H 6.40, N 11.11.

• Gef. » 57.23, » 6.49, » 10.94.

Es bildet glänzende Blättchen mit einem Stich ins Gelbliche. Daß diese Färbung der Substanz eigentümlich ist, scheint uns aber nicht sicher zu sein. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich über 150° etwas stärker gelb und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 155 — 156° (korr. 157 — 158°). In kaltem Wasser ist es schwer, in der Wärme aber leicht löslich. Es kann deshalb zur Erkennung und Abscheidung der Anhydroglucose benutzt werden. Das Hydrazon löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, dagegen sehr schwer in Äther und Benzol.

Phenylosazon, $C_6H_8O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Es entsteht unter denselben Bedingungen wie das Derivat des Traubenzuckers. Gibt man zu einer Lösung von 2 Tln. Phenylhydrazinchlorhydrat und 3 Tln. wasserhaltigem Natriumacetat in 20 Tln. Wasser 1 Tl. Anhydroglucose, so scheidet sich besonders bei gelindem Erwärmen bald das Hydrazon krystallinisch ab. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht es wieder in Lösung, und nach 10—15 Minuten beginnt die Abscheidung des gelben, krystallinischen Osazons, das sich beim längeren Erhitzen rötlich färbt. Die Operation wurde nach einer Stunde unterbrochen, das Osazon nach dem Erkalten abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem, etwa 40-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet äußerst feine, biegsame Nadelchen. Die Ausbeute ist etwa gleich der Menge der angewandten Anhydroglucose.

Zur Analyse wurde bei 78° über Phosphorpentoxyd bei 10 mm Druck getrocknet.

0.1542 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 23.5 ccm N (33-proz. KOH) (15° , 766 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_4$ (340.20). Ber. C 63.49, H 5.93, N 16.47.

Gef. » 63.67, » 5.87, » 16.69.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich erst dunkler und schmilzt dann nicht scharf gegen 180° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Essigäther, schwerer in warmem Benzol und Äther, dagegen fast unlöslich in Wasser.

Triacetyl-menthol-*d*-glucosid-bromhydrin.

In einer Schütteilflasche werden 10 g Acetodibromglucose, 6 g Silbercarbonat und eine Lösung von 50 g Menthol in 100 ccm absolutem Äther etwa 1 Stunde geschüttelt, bis die Flüssigkeit über dem abgeschiedenen Bromsilber klar geworden ist. Dann wird durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter gegossen und die Lösung sofort mit Wasserdampf destilliert. Wenn der größte Teil des überschüssigen Menthols übergegangen ist, erstarrt der Rückstand krystallinisch. Um die letzten Reste des Menthols zu entfernen, löst man in Alkohol, scheidet durch Zusatz von Wasser wieder ab und leitet abermals Wasserdampf ein, bis das Destillat nicht mehr nach Menthol riecht. Der Krystallbrei wird abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug ungefähr 9.5 g oder 80 % d. Th.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.3163 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.1767 g Sbst.: 0.0647 g Ag Br.

$C_{22}H_{35}O_8Br$ (507.20). Ber. C 52.05, H 6.95, Br 15.76.

Gef. » 52.12, » 7.06, » 15.58.

Zu den optischen Bestimmungen diente die Lösung in Chloroform.

I. 0.2145 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.8390 g. $d_{20}^{20} = 1.454$. Drehung bei 20° und Natriumlicht 5.45° nach links (1-dm-Rohr). Mithin: $[\alpha]_D^{20} = -49.62^\circ$.

Ein anderes Präparat gab: $[\alpha]_D^{20} = -49.89^\circ$.

Der Körper krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 140° (korr.) Er ist unlöslich in Wasser, aber in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln besonders in der Wärme recht leicht löslich.

Triacetyl-benzyl-glucosid-bromhydrin. Es wurde auf dieselbe Weise wie die Mentholverbindung aus Acetodibromglucose und Benzylalkohol bereitet mit einer Ausbeute von 75 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.2957 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 0.0707 g Ag Br.

$C_{19}H_{23}O_8Br$ (459.10). Ber. C 49.66, H 5.05, Br 17.41.

Gef. » 49.90, » 5.22, » 17.41.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform:

0.2060 g. Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.9441 g. $d^{20} = 1.464$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.79° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{20} = -46.76^{\circ}$.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln und
schmilzt nach vorherigem Sintern bei 141° (korr.).

Anhydro-menthol-glucosid, $C_6H_9O_5 \cdot C_{10}H_{19}$.

10 g Triacetyl-menthol-glucosid-bromhydrin wurden in 150 cem
Alkohol gelöst und nach Zugabe von 15 g festem Natriumhydroxyd
2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei ein Niederschlag von
Natriumsalzen entstand. Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen
Natriumhydroxyds mit Salzsäure neutralisiert war, haben wir den
Alkohol bei geringem Druck verdampft, den Rückstand, der noch
freies Natriumhydroxyd enthielt, in Wasser gelöst und die filtrierte
Flüssigkeit unter guter Kühlung mit überschüssiger Salzsäure versetzt,
worauf das Glucosid sofort krystallinisch ausfiel. Nach dem Waschen
mit Wasser und Trocknen im Exsiccator betrug die Ausbeute durch-
schnittlich 4 g oder 62 % der Theorie. Zur völligen Reinigung haben
wir aus Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Die im Exsiccator
getrockneten Krystalle enthalten Wasser, dessen Menge bei verschie-
denen Präparaten zwischen 4 % und 8 % schwankte. Für die Analyse
haben wir deshalb bei 78° und 10 mm Druck über Phosphorpentoxyd
getrocknet:

0.1501 g Sbst.: 0.3520 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.1656 g Sbst : 0.3875 g
 CO_2 , 0.1387 g H_2O .

$C_{16}H_{28}O_5$ (300.22). Ber. C 63.95, H 9.40.

Gef. » 63.96, 63.82, » 9.37, 9.37.

Für die optischen Bestimmungen wurde ebenfalls das bei 78° getrocknete
Präparat benutzt und in Alkohol gelöst.

I. 0.1025 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.2409 g. $d^{25} = 0.806$
Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 6.44° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{25} = -96.73^{\circ}$.

II. 0.1489 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3245 g. $d^{25} = 0.825$.
Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 8.95° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{25} = -96.50^{\circ}$.

Eine dritte Bestimmung gab $[\alpha]_D^{16} = -95.80^{\circ}$.

Das Glucosid krystallisiert in langen Nadeln. Getrocknet
schmilzt es nach geringem Sintern bei 113° (korr.). In den üblichen
organischen Lösungsmitteln ist es besonders in der Wärme leicht
löslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es teilweise und löst sich
in merkbarer Menge. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in sehr
feinen Nadelchen. Von wäßriger Natronlauge wird es auch in der

Wärme nicht mehr gelöst als von Wasser. Das ist bemerkenswert, weil man bei der obigen Darstellung eine alkalische Lösung des Glucosids erhält, aus der es beim Ansäuern ausfällt. Worauf dieser Unterschied des ursprünglichen Produktes von dem mit Säuren gefällten beruht, haben wir nicht festgestellt.

Triacetyl-glucose-bromhydrin, $C_6H_8O_5Br(C_2H_3O)_3$.

Schüttelt man 5 g Acetodibromglucose mit 50 g gewöhnlichem wasserhaltigem Aceton und 3 g Silbercarbonat bei Zimmertemperatur, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Bromsilber in Lösung. Die Reaktion ist gewöhnlich nach 1 Stunde beendet. Man filtriert durch ein gedichtetes Filter und verdampft unter vermindertem Druck. Der Rückstand, der meist spontan krystallisiert, läßt sich durch Umlösen aus warmem Äther leicht reinigen. Die Ausbeute betrug 3.9 g oder 90% der Theorie. Zur Analyse wurde unter 20 mm Druck bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1756 g Sbst.: 0.2523 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1715 g Sbst.: 0.0863 g AgBr.

$C_{12}H_{17}O_8Br$ (369.06). Ber. C 39.02, H 4.64, Br 21.66.

Gef. » 39.19, » 4.61, » 21.41.

0.1661 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Aceton 1.9077 g. $d^{20} = 0.827$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.68° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +23.33^\circ$.

Zwei andere Bestimmungen ergaben $[\alpha]_D^{20} = +23.30^\circ$ und $+22.96^\circ$.

Nach 24 Stunden war in beiden Fällen die Drehung unverändert. Mutarotation wie bei der ähnlich konstituierten Tetraacetylglucose war hier nicht zu erkennen. Voraussichtlich wird man diese aber bei Anwendung anderer Lösungsmittel noch finden. Der Körper schmilzt bei 119° (korr.) und krystallisiert in feinen Nadeln, die oft stern- oder fächerförmig vereinigt sind. Er löst sich leicht in Aceton, Essigäther, kaltem Alkohol und Chloroform. In kochendem Wasser löst er sich ebenfalls ziemlich leicht und fällt beim Erkalten zuerst als zähes Öl wieder aus. In Ligroin ist er außerordentlich schwer löslich.

61. Hans Fischer und E. Bartholomäus: Synthesen des Phyllopyrrols. Ein Beitrag zur Hämopyrrol-Frage.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

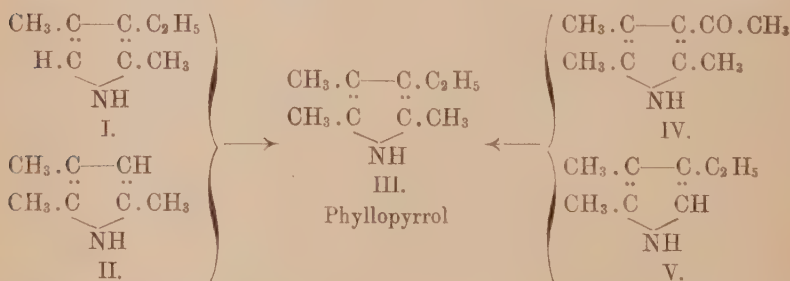
(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Vor einiger Zeit¹⁾ beobachteten wir als einen Bestandteil des Nenckischen Hämopyrrols einen schön krystallisierenden Körper, der bei 69° schmolz und die Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd nicht gab.

Während wir noch mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von Willstätter und Asahina²⁾, in der diese Substanz genau beschrieben wurde. Willstätter und Asahina stellten fest, daß ein tetrasubstituiertes Pyrrol und zwar ein Trimethyl-äthyl-pyrrol vorlag. Die beiden Autoren stellten für dieses Pyrrol, das sie Phyllopyrrol nannten, die Konstitutionsformel III auf, ohne allerdings experimentelle Belege für die Stellung der Substituenten zu erbringen.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Natrium-methylat bzw. -äthylat auf substituierte Pyrrole in alkoholischer Lösung bei höherer Temperatur glatt Methylierung bzw. Äthylierung am Kohlenstoffatom eintritt. Auf diese Art gelang es uns, 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (I) mit Hilfe von Methylat mit sehr guter Ausbeute in Phyllopyrrol zu verwandeln, womit dessen Konstitution sichergestellt sein dürfte.

Ebenso gelang es uns, aus 2,4,5-Trimethyl-pyrrol (II) mit Äthylat und aus Hämopyrrol (V) mit Methylat glatt Phyllopyrrol (III) darzustellen. Über seine Synthese aus 2,4,5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol (IV) haben wir bereits an anderer Stelle³⁾ berichtet.



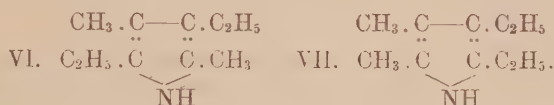
¹⁾ Hans Fischer und E. Bartholomäus, B. **44**, 3313 [1911].

²⁾ Willstätter und Asahina, A. **385**, 188 [1911].

³⁾ Hans Fischer und E. Bartholomäus, H. **77**.

Wir haben nun in analoger Weise 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol (I) mit Natriumäthylat erhitzt und sind so zu dem 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol (VI) gelangt, das wir früher bereits sowohl aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol und 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol (I), wie auch aus 2,4-Dimethylpyrrol erhalten haben¹⁾.

Hämopyrrol erhitzen wir gleichfalls mit Äthylat und erhielten hierbei ein von dem eben beschriebenen Pyrrol VI verschiedenes Dimethyl-diäthylpyrrol. Da die Stellung der Methyl- und Äthylgruppe im Hämopyrrol durch die Oxydation zum Methyl-äthylmaleinimid festgelegt ist, kommt dem trisubstituierten Hämopyrrol die Formel V und dem daraus dargestellten tetrasubstituierten Pyrrol die Formel VII zu.



Experimenteller Teil.

Gewinnung von Phyllopyrrol aus Blutfarbstoff.

Da unser bisher noch nicht veröffentlichtes Verfahren zur Gewinnung des Phyllopyrrols auch bei relativ geringen Häminmengen leicht und sicher zum Ziel führt, beschreiben wir es kurz.

20 g Hämin werden in der von uns (l. c.) beschriebenen Weise reduziert und das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Pyrrolgemisch ausgeäthert. Die erhaltene ätherische Lösung wird auf ein Volumen von ca. 200 ccm gebracht und mit 10 g gepulverter Pikrinsäure versetzt. Nach ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Schütteln läßt man einige Stunden in Eis stehen und saugt die erhaltene Krystallmasse scharf ab. Nach zweimaligem Waschen mit wenig Äther betrug die Ausbeute 10.8 g Pikratgemisch.

Die Mutterlauge wird nun mit Hilfe von Natronlauge von der Pikrinsäure befreit und mit Diazobenzol-sulfosäure ausgekuppelt, wobei es aber nicht gelingt, die Aldehydreaktion der ätherischen Lösung zum Verschwinden zu bringen. Letztere Reaktion zeigt ein vom Hämopyrrol abweichendes Verhalten. Das Spektrum weist nämlich 3 Streifen auf, von denen der in Rot äußerst charakteristisch ist (zwischen $\lambda = 615$ und $593 \mu\mu$). Interessanterweise beobachtet man dieselbe Aldehydreaktion auch in der Phonopyrrolcarbonsäure-Fraktion bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, nachdem man diese Fraktion erschöpfend mit Diazobenzol-sulfosäure behandelt

¹⁾ Hans Fischer und E. Bartholomäus, H. 77.

hat. Es scheint sich in beiden Fällen um ein am Stickstoff substituiertes Pyrrol zu handeln, das noch eine freie CH-Gruppe haben muß.

Die erhaltene Menge an Pikraten (10.8 g) wird aus 150 ccm Alkohol umkrystallisiert, wobei man 6 g Pikrat vom Schmp. 108—114° erhält. Die Mutterlauge wird von Pikrinsäure befreit, mit Diazobenzol-sulfosäure ausgekuppelt und, nach Entfernung des Äthers, sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das überdestillierende Öl erstarrt schon im Kühler. Die Ausbeute an Phyllopyrrol beträgt 0.25 g. Das erhaltene Produkt ist vollständig rein; es zeigt keinerlei Aldehydreaktion und schmilzt bei 66—67°. Den höchst beobachteten Schmelzpunkt von 69° findet man dann, wenn man das Präparat im Vakuum bei ca. 80° sublimiert. Man erzielt dann große, harte, viereckige Platten, die sich zerstoßen lassen. Differenzen im Schmelzpunkt erhält man sehr leicht, weil sich die Substanz äußerst leicht an der Luft zersetzt.

Die Überführung des Phyllopyrrols in das Pikrat geschah durch Eintragen des festen Pyrrols in eine konzentrierte, feucht-ätherische Pikrinsäurelösung. Das Pikrat krystallisiert in nahezu quantitativer Ausbeute aus und zeigt einen Schmelzpunkt von 104—105°. Zur Analyse wurde das Pikrat aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2191 g Sbst.: 31.2 ccm N (19°, 710 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.33.

Synthesen des Phyllopyrrols¹⁾.

A. Aus Hämopyrrol.

4.5 g Hämopyrrol-Pikrat wurden mittels Natronlauge in das freie Hämopyrrol verwandelt. Die erhaltene Menge an letzterem erhitzt man in zwei Röhren mit einer Lösung von je 1.4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 10—12 Stunden lang auf 210—220°. Das Reaktionsprodukt behandelt man sodaalkalisch mit Wasserdampf. Hierbei geht das Phyllopyrrol über und erstarrt in der Vorlage. Hämopyrrol ist kaum noch vorhanden, da das Destillat nur noch eine ganz schwache Aldehydreaktion gibt. Man saugt das Phyllopyrrol ab und krystallisiert es um, indem man es in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser versetzt. Man erhält so 1 g reines Pyrrol, was einer Ausbeute von 57% der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure vortrocknet und dann über Phosphorpentoxyd völlig getrocknet.

0.1710 g Sbst.: 0.4922 g CO₂, 0.1716 g H₂O. — 0.2078 g Sbst.: 20.0 ccm N (19°, 706 mm).

¹⁾ Vergl. Anm. 3, S. 466.

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.76, H 11.03, N 10.22.

Gef. » 78.50, » 10.97, » 10.30.

Das so erhaltene Phyllopyrrol zeigt den Schmp. 67–68°.

Pikrat. 0.8 g Pikrinsäure werden in 15 ccm Äther unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gelöst. In diese ätherische Lösung trägt man 0.5 g Phyllopyrrol ein. Es krystallisieren dann 1.05 g Pikrat aus. Zur N-Bestimmung wurde es aus Alkohol umkrystallisiert und in der üblichen Weise getrocknet.

0.2234 g Subst.: 32.3 ccm N (22°, 709 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.35.

B. Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol wurde dargestellt nach dem Knorr¹⁾-Willstätterschen²⁾ Verfahren und in der unter A beschriebenen Weise mit Methylat erhitzt. Das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Phyllopyrrol gibt keine Aldehydreaktion und zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 67–68°. Ausbeute ca. 40%.

0.1293 g Subst.: 12.4 ccm N (21°, 715 mm).

$C_9H_{15}N$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.31.

Das in der angegebenen Weise erhaltene Pikrat zeigt den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem analytischen Phyllopyrrol-Pikrat.

0.0865 g Subst.: 12.4 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.54.

C. Aus 2.4.5-Trimethyl-pyrrol.

Das 2.4.5-Trimethyl-pyrrol wurde dargestellt nach Knorr und Heß¹⁾, doch wurde die Isolierung der Carbonsäure vermieden und der Ester direkt durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Pyrrol verwandelt, das dann sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Es wurde charakterisiert durch den unten beschriebenen Azofarbstoff mit Diazobenzol-sulfosäure.

1 ccm des auf diesem Wege erhaltenen Trimethyl-pyrrols wurde mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 20 ccm absolutem Äthylalkohol 10–12 Stunden lang im Bombenrohr auf 210–220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat gab noch die Aldehydreaktion; es wurde deshalb ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Diazobenzol-sulfosäure bis zum Verschwinden der Aldehydreaktion gekuppelt und das Phyllo-

¹⁾ Knorr und Hess, B. 44, 2762 [1911].

²⁾ Willstätter und Asahina, B. 44, 3707 [1911].

pyrrol nach Entfernung des Äthers sodaalkalisch mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde zweimal ausgeäthert. In die ätherische Lösung trägt man feste Pikrinsäure ein, worauf dann das Phyllopyrrol-Pikrat auskrystallisiert. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen etwas niedrigeren Schmp. (101—102°) als das analytische Produkt. Der Mischschmelzpunkt ergab jedoch keine Depression. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren nicht so gut wie bei den anderen.

0.2962 g Sbst.: 41.8 ccm N (18°, 706 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.16.

2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol wurde nach dem Knorr-Willstätterschen Verfahren (l. c.) dargestellt und in analoger Weise mit Natriumäthylat erhitzt. Bei der Wasserdampfdestillation geht ein gelbes Öl über, das in das Pikrat verwandelt wurde. Unverändertes Pyrrol war nicht mehr vorhanden. Ausbeute an Pikrat ca. 22%, berechnet auf die angewandte Menge Dimethyl-äthyl-pyrrol. Das erhaltene Pikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 88—90°. Es erwies sich als identisch mit dem auf anderem Wege¹⁾ dargestellten Pikrat.

0.2113 g Sbst.: 29.4 ccm N (18°, 705 mm).

$C_{16}H_{20}N_4O_7$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.92.

Einwirkung von Äthylat auf Hämopyrrol.

Unter gleichen Bedingungen ließen wir auch Natriumäthylat auf Hämopyrrol einwirken und erhielten bei der Wasserdampfdestillation ein Öl, das ein Pikrat vom Schmp. 102—103° bildete. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse auf üblichem Wege getrocknet. Ausbeute ca. 26%, berechnet auf angewandtes Hämopyrrol-pikrat.

0.1907 g Sbst.: 0.3523 g CO_2 , 0.0966 g H_2O . — 0.1850 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 706 mm).

$C_{16}H_{20}N_4O_7$. Ber. C 50.50, H 5.30, N 14.74.

Gef. » 50.38, » 5.67, » 14.75.

Azofarbstoff aus 2.4.5-Trimethyl-pyrrol.

Eine ätherische Lösung des Pyrrols wird mit einer wäßrigen Lösung (1:100) von Diazobenzol-sulfosäure unter Zusatz von Salzsäure geschüttelt. Der Azofarbstoff krystallisiert dann sehr bald aus.

¹⁾ l. c.

Zur Reinigung löst man in $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, verdünnt mit Wasser und setzt Salzsäure (1:3) hinzu. Es krystallisiert dann der Farbstoff in leuchtend roten, wetzsteinförmigen Gebilden aus, die meistens büschelförmig angeordnet sind.

0.1894 g Subst.: 0.1522 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. S 10.94. Gef. S 11.04.

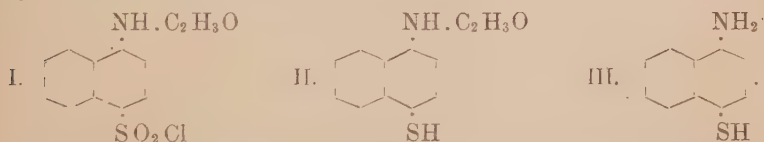
Der Farbstoff zeigt in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol²⁾ erhaltenen.

62. Th. Zincke und Fr. Schütz: Über 1.4-Amino-naphthyl-mercaptan. I.

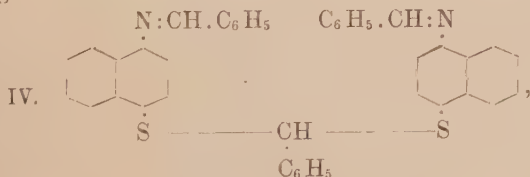
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Das dem 1.4-Amino-phenyl-mercaptan¹⁾ entsprechende Naphthalinderivat (III) läßt sich leicht aus dem schon von Schroeter³⁾ beschriebenen 1.4-Acetamino-naphthalin-sulfochlorid (I) durch Reduktion und Verseifung des entsprechenden 1.4-Acetamino-naphthyl-mercaptans (II) darstellen.



In seinem Verhalten gleicht es der Phenylverbindung, ist aber eine weit schwächere Base; seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Mit Benzaldehyd reagiert es leicht unter Bildung der Verbindung:



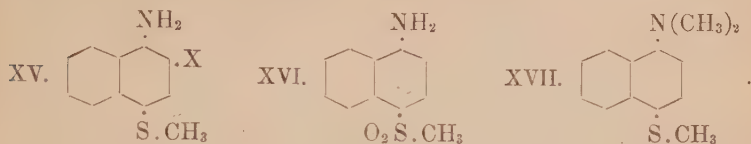
welche einerseits eine Schiffsche Base, andererseits ein Mercaptal ist. Säuren spalten leicht den am Stickstoff gebundenen Benzaldehydrest ab, Alkalien den an Schwefel gebundenen.

¹⁾ Hans Fischer und E. Bartholomäus, H. 76.

²⁾ Zincke und Jörg, B. 42, 3362 [1909]; 43, 3443 [1910]; 44, 614 [1911].

³⁾ B. 39, 1564 [1906].

Das Sulfoxyd (XIV) reagiert in Eisessiglösung auffallend leicht mit Salzsäure und mit Bromwasserstoff; es tritt Reduktion des Sulfoxyds ein unter Bildung von Halogenderivaten des Sulfids (XV, $X \equiv \text{Cl}$ und Br)¹⁾. Die Bromverbindung kann auch aus dem Dibromid (XI) erhalten werden.



Das Acetsulfon (XI) läßt sich dagegen ohne Schwierigkeiten mit alkoholischer Salzsäure zum Sulfon (XIV) verseifen.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl geht das Aminomethylsulfid (IX) in eine tertiäre Base, in das Dimethylderivat (XVII), über; eine quaternäre Verbindung hat sich nicht darstellen lassen, ebensowenig ein Sulfoniumsalz.

Sehr leicht tritt die Aminoverbindung (IX) auch mit Benzaldehyd in Reaktion: die entstehende Schiffsche Base wird durch verdünnte Säuren sofort zerlegt, gibt aber bei Abschluß von Wasser intensiv rote Salze.

Experimenteller Teil²⁾.

1.4-Amino-naphthyl-mercaptan (Formel III).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 1.4-Aminonaphthyl-mercaptans dient das von Schroeter³⁾ beschriebene 1.5-Acetaminonaphthalin-sulfochlorid (I), das leicht in größerer Menge aus Natriumnaphthionat dargestellt werden kann⁴⁾; es wird mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert.

¹⁾ Vergl. Zincke und Jörg, B. 42, 3364 [1909].

²⁾ Vergl. auch die Dissertation. Marburg 1911.

³⁾ Schroeter, B. 39, 1564 [1906].

⁴⁾ Die Darstellung der Acetverbindung gelingt am besten, wenn man das krystallwasserhaltige, und nicht, wie Schroeter vorschreibt, das wasserfreie Salz verwendet. 300 g Naphthionat erwärmt man mit 500 g Essigsäureanhydrid 1 Tag lang in einer bedeckten Schale auf dem Wasserbad und trocknet dann bei 100°, bis alles zu einem weißen Pulver zerfallen ist. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Überführung in das Chlorid verreibt man 200 g der Acetverbindung mit 250 g Phosphorpentachlorid; die Reaktion tritt sofort ein, und das Gemisch verflüssigt sich. Nach etwa 1 Stunde trägt man die Masse in Eis ein, wobei sich das Chlorid als weißes, sandiges Pulver abscheidet. Man wäscht durch Dekantieren aus, saugt ab und trocknet an der Luft. Ausbeute bis 70% der berechneten.

50 g Sulfochlorid werden in einem geräumigen Rundkolben mit 250 ccm Alkohol und 2 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und dann unter häufigem Umschwenken 80 g 70-proz. Zinkstaub in der Weise eingetragen, daß man zunächst nur kleine Mengen zusetzt, so daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Ist etwa die Hälfte des Zinkstaubs verbraucht, so läßt man 50 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen, wobei sich die dickbreiige Masse größtenteils löst. Man erwärmt jetzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und trägt den Rest des Zinkstaubs unter Zusatz von 50 ccm konzentrierter Salzsäure nach und nach ein. Zuweilen scheidet sich gegen Ende der Reduktion *p,p'*-Diacetamino-dinaphthyl-disulfid in kleinen, gelblichen Nadeln ab, die aber bei Zugabe von Zinkstaub und Salzsäure bald in Lösung gehen. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe klar alkalilöslich ist. Man saugt dann heiß vom unverbrauchten Zink ab und gießt das Filtrat in 1 l Wasser, wobei sich das Acetamino-naphthylmercaptan in dicken, weißen Flocken abscheidet. Die Ausbeute beträgt 75–80% der Theorie¹⁾.

Die so erhaltene Acetverbindung ist zur Verarbeitung auf das Aminomercaptan genügend rein. 50 g werden mit 250 ccm Alkohol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter Zusatz einiger Stücke Zink gekocht, bis völlige Lösung eingetreten ist und das salzsaure Aminomercaptan sich in kleinen, mattglänzenden Nadeln abscheidet. Man läßt erkalten, saugt ab, verteilt gut in genügend Äther und schüttelt mit der nötigen Menge Ammoniakwasser durch, wobei die Base vom Äther aufgenommen wird. Sie bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braungelbes, beim Abkühlen grobkrySTALLINISCH erstarrendes Öl zurück.

In schön krystallisiertem Zustande, jedoch mit geringerer Ausbeute, erhält man das Mercaptan in folgender Weise. 5 g salzsaures Salz wird mit 50 ccm Alkohol erwärmt, 1 g Schwefelnatrium in konzentrierter alkoholischer Lösung zugesetzt, heiß vom Chlornatrium abfiltriert und erkalten gelassen. Ein Teil des Mercaptans scheidet sich in gelben Nadeln ab, der Rest kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gewonnen werden.

Das 1.4-Amino-naphthyl-mercaptan krystallisiert in gelben, das Licht brechenden Nadeln vom Schmp. 91–93°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum zersetzt es sich unter Bildung von α -Naphthylamin. In reinem Zustand läßt es sich unverändert aufbewahren. In alkalischer Lösung oxydiert es sich rasch zum Disulfid.

0.1130 g Sbst.: 0.1513 g BaSO₄.

C₁₀H₉NS. Ber. S 18.31. Gef. S 18.38.

Das Aminomercaptan zeigt nur schwach basische Eigenschaften, seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Das salzsaure Salz, in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure dargestellt,

¹⁾ Die wäßrige Flüssigkeit enthält noch geringe Mengen des Mercaptans; ihre Verarbeitung auf das schwerlösliche Disulfid lohnt nicht.

bildet farblose Nadeln. Das schwefelsaure Salz, in gleicher Weise bereitet, bildet unregelmäßig begrenzte, schwach gelbliche Blättchen.

Acetylverbindung (Formel II). In der oben beschriebenen Weise durch Reduktion des Acetaminonaphthalin-sulfochlorids dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 173°, leicht löslich in heißem Eisessig, aus dem es sich in fast farblosen Nadeln abscheidet.

0.2061 g Subst.: 0.4992 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1793 g Subst.: 0.1944 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁NSO. Ber. C 66.01, H 5.08, S 14.88.

Gef. » 66.06, » 5.14, » 14.96.

Diacetylverbindung, C₂H₃O.NH.C₁₀H₆.S.C₂H₃O. Mit Essigsäureanhydrid aus der soeben erwähnten Monoacetylverbindung dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Undeutliche weiße Krystalle, die bei 152° schmelzen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin und Äther, leicht löslich.

0.1576 g Subst.: 0.1426 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃NSO₂. Ber. S 12.37. Gef. S 12.42.

Einwirkung von Benzaldehyd (Verbindung IV). Der Körper entsteht leicht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen seiner Bestandteile. Feinkrystallines, gelbes Pulver vom Schmp. 68°, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzin und Alkohol. Es wird sowohl durch Säuren, wie durch Laugen zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

0.1506 g Subst.: 0.1140 g BaSO₄.

C₄₁H₃₀N₂S₂. Ber. S 10.44. Gef. S 10.41.

p,p'-Diamino-dinaphthyl-disulfid (Formel V).

Aus dem Mercaptan durch Oxydation mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in alkoholischer oder alkalischer Lösung dargestellt. Zur Reinigung löst man in 100 Tln. siedendem Alkohol und verdünnt mit dem gleichen Volumen heißem Wasser. Das Disulfid scheidet sich in messingglänzenden Nadelchen vom Schmp. 168° ab, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig, namentlich in der Hitze, beim Erkalten findet aber keine Abscheidung statt. Das Disulfid ist eine schwache Base, seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten.

0.1298 g Subst.: 0.1746 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆N₂S₂. Ber. S 18.41. Gef. S 18.44.

Diacetylverbindung (Formel VI). Mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Entsteht auch bei der Reduktion des Acetamino-naphthalin-sulfochlorids, sowie bei der Oxydation des Acetaminomercaptans. Feine, verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 265°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Eisessig, kaum löslich.

0.1590 g Stbst.: 0.1738 g BaSO₄.

C₂₄H₂₀S₂N₂O₂. Ber. S 14.83. Gef. S 15.01.

Einwirkung von Halogenen auf 1.4-Acetamino-naphthyl-mercaptan.

Die bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf diese Verbindung erhaltenen Körper gehören zu der Klasse der Schwefelhalogenide (vergl. Einleitung). Leider ist es uns nicht gelungen, sie in analysenreiner Form abzuscheiden, doch lassen ihre Umwandlungsprodukte keinen Zweifel an ihrer Konstitution obwalten.

1.4-Acetamino-naphthyl-schwefelchlorid (Formel VII).

Man suspendiert 2 g der Acetaminoverbindung in 20 ccm trockenem Chloroform oder 30 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und leitet unter Abkühlen mit einer Kältemischung ein Mol.-Gew. getrocknetes Chlor ein. Zunächst tritt Bildung des Disulfids ein (vergl. oben), das allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung geht. Verdunstet man das Lösungsmittel im Vakuum, so bleibt das Schwefelchlorid als braungelbes Öl zurück, das beim Anreiben mit Benzin krystallin erstarrt. Man wäscht mit Benzin aus und trocknet im Vakuum; eine weitere Reinigung konnte nicht erzielt werden. Es ist ein hellgelbes Pulver, das sich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit intensiv gelber Farbe löst. Weniger leicht löst es sich in Äther, kaum in Benzin. Das Schwefelchlorid ist sehr reaktionsfähig; Alkohol, Eisessig, Ameisensäure führen Bildung des Disulfids herbei, mit Aceton entsteht dagegen eine Acetonylverbindung.

0.1484 g Stbst.: 0.0921 g AgCl, 0.1257 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀ONSCl. Ber. S 12.74, Cl 14.09.

Gef. » 11.63, » 15.34.

1-Acetamino-naphthyl-4-acetonylsulfid, C₂H₃O.NH.C₁₀H₆.S.CH₂.CO.CH₃. Das Schwefelchlorid wird in Chloroform gelöst und Aceton im Überschuß zugesetzt. Die gelbe Farbe des Chlorids verschwindet sofort, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine bräunliche Masse, welche beim Anreiben mit Wasser krystallinisch wird. Man reinigt durch Lösen in verdünntem Methylalkohol und Schütteln mit Tierkohle, fällt mit Wasser aus, löst in Essigester und läßt verdunsten. Weiße, feinkrystallinische Masse, die bei 155–160° unscharf schmilzt.

Die gleiche Verbindung erhält man in glatter Reaktion durch Einwirkung von Chloraceton (2.5 g) auf eine Lösung von 1.4-Acetamino-naphthyl-mercaptan (5 g) in stark verdünnter Natronlauge (etwa 100 ccm). So dargestellt, krystallisiert das Sulfid aus Alkohol in Blättchen, die bei 163° scharf schmelzen. In heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Alkohol. Eine Mischprobe mit dem bei 155–160° schmelzenden Produkt zeigte keine Depression.

0.1624 g Sbst.: 0.1399 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅NSO₂. Ber. S 11.74. Gef. S 11.83.

1.4-Acetamino-naphthyl-schwefelbromid (Formel VIII).

Nur als Hydrobromid entsprechend der Formel HBr, C₂H₅O.NH.C₁₀H₆.SBr erhalten. 2 g Acetamino-mercaptan verreibt man mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff zu einem gleichmäßigen Brei und gibt, nachdem im Kältgemisch abgekühlt wurde, 0.5 ccm Brom, mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam unter Umrühren zu. Ohne daß sich die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht, verwandelt sich das Mercaptan in einen gelben, krystallinischen Körper, der nach halbstündigem Stehen abgesaugt, wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und dann im Vakuum getrocknet wird. Eigelbes, krystallinisches Pulver; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure wird Bromwasserstoff abgespalten, wobei es in eine orange gefärbte, amorphe, spröde Masse übergeht. Äthylalkohol und Eisessig zersetzen das Schwefelbromid unter Bildung des bei 265° schmelzenden Acetamino-disulfids; die gleiche Umwandlung erfolgt bei der Einwirkung von α -Naphthol, Anilin und Dimethylanilin in Benzollösung. Diese Umsetzungen zeigen, daß kein Brom in den Kern eingetreten ist.

0.1538 g Sbst.: 0.1436 g AgBr, 0.1080 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀ONSBr, HBr. Ber. Br 42.41, S 8.50.

Gef. » 39.71, » 9.64.

Einwirkung von überschüssigem Brom auf 1.4-Acetamino-mercaptan. Hierbei wird die Mercaptangruppe abgespalten und durch Brom ersetzt; man erhält das Hydrobromid des 4-Brom-1-acetnaphthalids, HBr, C₂H₅O.NH.C₁₀H₆.Br. 2 g Mercaptan in 10 ccm Chloroform verteilt, versetzt man unter Wasserkühlung mit 1 ccm Brom, in wenig Chloroform gelöst. Der anfangs ölige Körper wird bald krystallinisch und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig strohgelbe Nadeln, die bei 180—200° erweichen und bei 205° unter Schäumen sich zersetzen. Mit Natriumacetat oder Ammoniak behandelt, geht es leicht in 4-Brom-1-acetnaphthalid (Schmp. 193°) über, aus dem durch Verseifen mit alkoholischem Kali das bei 102° schmelzende 4-Brom-1-naphthylamin gewonnen wurde.

[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel IX).

Aus dem 1.4-Acetaminonaphthyl-methylsulfid, das später beschrieben wird, durch Abspalten der Acetylgruppe dargestellt. Man kocht 50 g der Acetverbindung mit 500 ccm Alkohol und fügt 100 ccm konzentrierte Salzsäure allmählich zu. Bald scheidet sich das salzsaure

Salz in kleinen, flachen, fast weißen Nadeln aus, das ohne weitere Reinigung in die freie Base verwandelt wird. 50 g des salzsauren Salzes, mit 200 ccm Alkohol überdeckt, versetzt man in der Wärme solange mit 30-proz. Natronlauge, bis es sich unter Abscheidung von Chlornatrium völlig zersetzt hat. Das Filtrat wird in der Kälte langsam mit Wasser gefällt, wobei sich die Base in langen, meist rötlich gefärbten Nadeln abscheidet, die zur Reinigung aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfid bildet lange, farblose Nadeln, die bei 54° schmelzen; es ist in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Aceton und Äther leicht löslich, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Benzin. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Am Licht färben sich die Krystalle violett. Gegen Oxydationsmittel ist das Sulfid ziemlich empfindlich, doch hat mit keinem Oxydationsmittel eine gut charakterisierte Verbindung erhalten werden können. Mit Hilfe von Amylnitrit läßt es sich diazotieren; die Verbindung soll später beschrieben werden.

0.1435 g Stbst.: 0.3656 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1096 g Stbst.: 0.1362 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NS. Ber. C 69.78, H 5.86, S 16.95.

Gef. » 69.49, » 6.01, » 17.06.

Das salzsaure Salz wird in großen, glänzenden Blättern beim Versetzen einer heißen Eisessiglösung der freien Base mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens konzentrierter Salzsäure erhalten. Von Wasser wird es stark hydrolytisch gespalten, verdünnte Salzsäure löst es in der Hitze in geringer Menge. Wie oben erwähnt, ist es das Zwischenprodukt bei der Darstellung der freien Base.

Einwirkung von Benzaldehyd. Die Verbindung C₆H₅.CH:N. C₁₀H₆.S.CH₃, durch Vereinigung ihrer Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet dünne, glänzende Nadeln von schwefelgelber Farbe, die unter vorherigem Erweichen bei 56° schmelzen. In indifferenten Mitteln leicht löslich, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig. Von verdünnten Säuren wird sie bereits in der Kälte momentan gespalten, mit gasförmigem Chlorwasserstoff gibt sie in trockenem Äther ein feurigrotes Salz, das im Vakuum den Chlorwasserstoff leicht wieder abgibt und die Benzyliidenverbindung zurückbildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit mit blutroter Farbe.

0.1304 g Stbst.: 0.1122 g BaSO₄.

C₁₈H₁₅NS. Ber. S 11.57. Gef. S 11.81.

[1.4-Acetamino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel X).

Diese Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für das oben beschriebene Aminonaphthyl-methyl-sulfid und viele andere Verbindungen bildet, erhält man aus dem schon erwähnten 1.4-Acetaminonaphthylmercaptan. Man löst in wenig mehr als der berechneten Menge

10-proz. Natronlauge und schüttelt mit der nötigen Menge Dimethylsulfat unter Wasserkühlung. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Nadeln, die bei 186—187° schmelzen und durch weiteres Umkrystallisieren von einer hartnäckig anhaltenden Verunreinigung nicht befreit werden können. Verwandelt man das Sulfid jedoch in sein Dibromadditionsprodukt und zerlegt dies durch schweflige Säure, so wird das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid in rein weißen, schönen Nadeln gewonnen, die bei 193° scharf schmelzen. Leicht ist es in reinem Zustand auch aus dem Aminonaphthyl-methyl-sulfid mit Essigsäureanhydrid darstellbar. In heißem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Aceton und Chloroform, weniger in Benzol, Benzin und Äther.

0.1272 g Sbst.: 0.1287 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSO. Ber. S 13.87. Gef. S 13.89.

Bromadditionsprodukt (Formel XI). Man verreibt 2.3 g der Acetverbindung mit 10 ccm Eisessig und gibt 1.6 g Brom in 5 ccm Eisessig zu. Das anfänglich harzige Produkt zerfällt nach kurzem Stehen zu einem dunkelroten, krystallinischen Pulver, das durch Auswaschen mit Eisessig und dann mit Äther gereinigt wurde; bei 157° schmilzt es unter Zersetzung. In Eisessig, Chloroform und Benzol ist es kaum löslich, in Äther unlöslich. Trotz häufigem Bemühen ist es nicht gelungen, den Körper analysenrein zu erhalten; er zeigt stets einen zu hohen Bromgehalt. An feuchter Luft zersetzt er sich langsam.

0.1290 g Sbst.: 0.1315 g AgBr. — 0.1584 g Sbst.: 0.0857 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSOBr₂. Ber. Br 40.89, S 8.20.

Gef. » 43.38, » 7.43.

Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, ein Bromatom wandert in den Kern. Natriumbisulfid entzieht Brom unter Bildung des oben beschriebenen Acetaminonaphthyl-methyl-sulfids (193°). Mit Wasser reagiert es nur langsam unter Bildung von Sulf-oxyl; die Reaktion erfolgt aber wenig glatt.

[1.2.4-Amino-brom-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XV).

Aus dem Bromadditionsprodukt der Acetylverbindung dargestellt. Man kocht das Dibromid mit 10 Tln. Eisessig kurze Zeit und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Produkt ist stark verunreinigt, es enthält bereits Aminoverbindung. Man erhitzt es mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, fällt mit Wasser aus und krystallisiert die Acetylverbindung aus Eisessig um.

Zur Bereitung der freien Base kocht man die gereinigte Acetylverbindung 1 Stunde mit alkoholischer Salzsäure am umgekehrten

Kühler und zerlegt das abgeschiedene salzsaure Salz mit Natronlauge. Aus 50-prozentigem Alkohol krystallisiert die Base in langen, farblosen Nadeln, die bei 138° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin und kochendem Wasser.

0.1387 g Sbst.: 0.0973 g AgBr, 0.1225 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀NSBr. Ber. Br 29.82, S 11.96.

Gef. » 29.85, » 12.13.

Acetylverbindung, aus Eisessig umkrystallisiert, bildet weiße, lange Nadeln, die bei 232° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, kaum in Benzol und in Äther.

0.1467 g Sbst.: 0.0885 g AgBr, 0.1124 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂NSOBr. Ber. Br 25.78, S 10.34.

Gef. » 25.67, » 10.52.

[1.4-Dimethylamino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XVII).

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die primäre Base oder deren Acetverbindung dargestellt. 25 g der Acetverbindung werden mit 50 g Jodmethyl und 50 ccm Methylalkohol 15 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Salz wird zur Reinigung aus 12 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das gebildete Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

Das 1.4-Dimethylamino-naphthyl-methyl-sulfid ist ein unter 16—17 mm Druck bei 199° siedendes, fast farbloses Öl von schwachem Geruch. Es mischt sich mit den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Methyl- und Äthylalkohol, in jedem Verhältnis. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

0.1606 g Sbst.: 0.1754 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NS. Ber. S 14.75. Gef. S 14.99.

Durch Oxydation der Dimethylaminoverbindung konnte kein Sulfoxyd oder Sulfon erhalten werden, dagegen führt die Einwirkung von salpetriger Säure zu dem später zu beschreibenden 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon. Die Salze der tertiären Base werden von Wasser stark hydrolytisch gespalten.

Jodwasserstoffsäures Salz. Seine Darstellung wurde oben erwähnt. Es krystallisiert aus Methylalkohol in kaum gefärbten, großen, regulären oder quadratischen Tafeln. Zersetzungspunkt $171-173^{\circ}$. Löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol. In methylalkoholischer Lösung mit Jod zusammengebracht, entsteht ein Perjodid. Schöne, grüne, metallisch glänzende Nadeln, in der Wärme ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig löslich.

0.2021 g Subst. verbrauchten 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_{13}H_{16}NS.HJ.J_2$. Ber. J 42.39. Gef. J 42.77.

-[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfoxyd (Formel XIV).

Aus dem Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid durch Oxydation und nachherige Verseifung dargestellt.

10 g Acetverbindung werden in 60 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und ehe die Krystallisation beginnt, 5 g 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und 2 Tage kalt stehen gelassen. Dann gießt man in 400 ccm 10-prozentiger Natronlauge, wobei sich das Sulfoxyd als rötliche, zähe Masse ausscheidet, die nach kurzer Zeit in ein feinkrystallinisches Pulver zerfällt. Das Filtrat zieht man zweimal mit kleinen Mengen Chloroform aus, verdunstet und krystallisiert die Rohprodukte zusammen aus viel heißem Wasser um.

Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt nur mit alkoholischem Kali. Auf 10 g Acetverbindung verwendet man 15 ccm Alkohol und 15 ccm 30-prozentiger Kalilauge und erhitzt 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 100°. Der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten ausgegossen, wobei sich das Sulfoxyd in rein weißen, kleinen Krystallen abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol wird es gereinigt.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfoxyd bildet schöne, glänzende, farblose Krystalle, die bei 171—172° schmelzen. In Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Chloroform und kaum in Benzin. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

0.1485 g Subst.: 0.1712 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}NSO$. Ber. S 15.59. Gef. S 15.83.

Das Sulfoxyd ist eine stärkere Base als die zugrunde liegende Aminoverbindung. Die Salze sind in Wasser löslich und nur wenig hydrolytisch gespalten.

Das salzsaure Salz, aus der alkoholischen Lösung der Base mit der nötigen Menge Salzsäure in der Kälte hergestellt, bildet kleine, weiße Nadeln, die sich zu warzenförmigen Gebilden vereinigen. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung zersetzt sich beim Kochen, neben gefärbten, amorphen Massen entsteht ein gechlortes Methylsulfid. (Vergl. unten.)

Das schwefelsaure Salz, in analoger Weise wie das Chlorid hergestellt, bildet kleine, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Blättchen. Seine Lösungen zersetzen sich gleichfalls beim längeren Kochen unter Bildung von schwarzen, amorphen Produkten.

Acetylverbindung (Formel XII). Ihre Darstellung aus dem Methylsulfid wurde oben bereits angegeben. Das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid krystallisiert aus heißem Wasser in schwach rötlichen, glänzenden Blättchen, die sich zu Büscheln vereinigen und bei 183—184° schmelzen. In Chloroform und Eisessig ist es sehr

leicht löslich, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther und Benzol, kaum in Benzin. In der Siedehitze löst es sich in etwa 25 Tln. Wasser, in der Kälte nur in geringer Menge.

0.1372 g Sbst.: 0.1303 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$. Ber. S 12.97. Gef. S 13.04.

Das Acetsulfoxyd kann auch mit einem halben Molekül Krystallwasser verbunden erhalten werden, wenn man die Mutterlauge, aus der sich beim Abkühlen die bei $183\text{--}184^\circ$ schmelzende Form abgeschieden hat, mit einem Glasstab anreibt. Die wasserhaltige Form besteht aus sehr kleinen Krystallen, die schon unter siedendem Wasser schmelzen, fast völlig farblos sind und sich bei $109\text{--}111^\circ$ verflüssigen. Wird die wasserhaltige Form aus organischen Lösungsmitteln oder siedendem Wasser umkrystallisiert, so erhält man stets die wasserfreie, bei $183\text{--}184^\circ$ schmelzende Form.

0.1278 g Sbst.: 0.1176 g BaSO_4 . — 0.3276 g Sbst.: 0.0104 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. S 12.51, H_2O 3.51.

Gef. » 12.69, » 3.18.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd kann das Acetsulfoxyd in das entsprechende Sulfon umgewandelt werden. In Chloroformlösung mit trockenem Bromwasserstoff behandelt, geht das Oxyd in das schon beschriebene Dibromadditionsprodukt (XII) über. Man erhält es in Form eines leuchtend roten krystallinischen Pulvers; der Zersetzungspunkt liegt bei 151° . Die Analyse hat annähernd richtige Zahlen ergeben.

0.1482 g Sbst.: 0.1399 g AgBr , 0.0837 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSOBr}_2$. Ber. Br 40.89, H 8.19.

Gef. » 40.18, » 7.76.

[1.2.4-Amino-chlor-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XV)¹⁾.

2 g 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfoxyd löst man in 20 ccm Eisessig und setzt 1 ccm konzentrierter Salzsäure zu. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen, verfilzten Nadeln ab. Zur Überführung in die Base wird es mit Alkohol übergossen und solange konzentriertes Ammoniak zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist, und dann vorsichtig mit Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzin um. Fast farblose, bei 71° schmel-

¹⁾ Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Aminosulfoxyd erhält man in gleicher Weise die entsprechende Bromverbindung, welche auch durch Umlagerung des Dibromids in siedendem Eisessig entsteht und schon oben beschrieben worden ist.

zende, nadelförmige Krystalle; leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzin und Äther. Die Lösungen fluorescieren blau.

0.1541 g Sbst.: 0.0992 g AgCl, 0.1640 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀NSCl. Ber. Cl 15.86, S 14.34.

Gef. » 15.92, » 14.61.

[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfon (Formel XVI).

Man löst 5 g 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid in 35 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und gibt 7 g Perhydrol (25 % Überschuß) hinzu. Nach einstündigem Erwärmen läßt man das Gefäß über Nacht stehen, wobei sich das entstandene Sulfon (5 g) ausscheidet. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird es mit 4 Tln. Alkohol und 2 Tln. konzentrierter Salzsäure eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wird mit warmem Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat in Lösung gebracht und dann zur Ausfällung des Sulfons mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers verdünnt.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfon bildet, so gereinigt, große, glänzende, schwach rot gefärbte Blätter vom Schmp. 175°, deren Färbung nicht beseitigt werden konnte. In heißem Eisessig ist es leicht, in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer löslich.

0.1465 g Sbst.: 0.1567 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NSO₂. Ber. S 14.47. Gef. S 14.69.

Das salzsaure Salz, bei der Verseifung der Acetylverbindung erhalten, ist ein schweres, weißes Krystallpulver, das sich ziemlich schwer in kochendem Wasser löst und bei etwa 247° sich zersetzt.

Acetylverbindung. Sie bildet sich, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation des Acetamino-methylsulfids mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfon in kaum gefärbten, schiefwinkligen, glänzenden Blättern vom Schmp. 236° erhält. In siedendem Eisessig ziemlich leicht löslich, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Benzol, Chloroform und Benzin.

63. Heinrich Wieland: Über Hydrierung und Dehydrierung.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Durch die Untersuchungen von Sabatier und seinen Mitarbeitern ist bekannt geworden, daß der durch fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kupfer, Silber, Platin katalysierte Vorgang der Wasserstoffaufnahme bei erhöhter Temperatur revertiert werden kann. So zerfällt Äthan, das bei ungefähr 200° aus Äthylen und Wasserstoff entsteht, bei $250-300^{\circ}$ wieder in diese beiden Bestandteile zurück. Dem Reaktionsbild liegt also bei den Grenztemperaturen sicherlich ein Gleichgewicht von der Form $\text{CH}_2:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3.\text{CH}_3$ zugrunde. Schon vor Sabatier hat Ipatiew die Dehydrierung in der Reihe der Alkohole unter Anwendung von Kupfer als Kontaktmetall untersucht, und vor 9 Jahren hat Knoevenagel¹⁾ mit mehreren Schülern die wasserstoff-abspaltende Wirkung des Palladiums bei den Alkoholen Benzhydrol und Benzoin, an hydro-aromatischen Systemen beim Dihydro-terephthalester und beim Dihydro-lutidin-dicarbonester, ebenfalls bei erhöhter Temperatur, studiert. Den gleichen Katalysator benutzt Zelinsky²⁾, der in mehreren neuen Arbeiten aus hydrierten Benzolen Wasserstoff abspaltet. So wird festgestellt, daß Cyclohexan, über Palladiumschwarz geleitet, bei 170° anfängt, Wasserstoff abzugeben und in Benzol überzugehen, und daß bei ungefähr 200° ein Gleichgewicht der folgenden Form existiert $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$.

Die schöne Methode von Paal³⁾, nach der man mit Hilfe von kolloidalem Palladium Wasserstoff an Doppelbindungen verschiedener Art bei gewöhnlicher Temperatur anlagern kann, schließt, erweitert durch das von Fokin⁴⁾ und Willstätter⁵⁾ geübte Verfahren, nun auch die theoretische Möglichkeit in sich, daß dieser Hydrierungsprozeß reversibel ist. Es läßt sich annehmen, daß, wenigstens in vielen Fällen, die Wasserstoffaufnahme mit äquivalenten Mengen nicht vollständig verläuft, sondern bei einem Gleichgewicht Halt macht, das bei der bis jetzt angewandten präparativen Methodik — große Wasserstoffkonzentration — zum Endziel der völligen Hydrierung verschoben wird. Ist aber die Möglichkeit eines Gleichgewichts gegeben, so muß es auch von seiten der hydrierten Verbindung erreichbar sein. Wenn also z. B. Chinon durch die äquimolekulare Wasserstoffmenge bei Ge-

¹⁾ B. **36**, 2816 u. f. [1903]. ²⁾ B. **44**, 2305, 3121 [1911]; C. **1912 I**, 139.

³⁾ B. **38**, 1406 [1905]; 40, 2209 u. a. [1907].

⁴⁾ Z. **38**, 406 [1906]; **39**, 608 [1907].

⁵⁾ B. **41**, 1475, 2199 u. a. [1908].

genwart von Palladium nicht vollständig in Hydrochinon übergeht, so muß Hydrochinon durch den gleichen Katalysator in dasselbe Gleichgewicht gebracht werden können. d. h. Hydrochinon muß zum Teil in Chinon und Wasserstoff zerfallen. Es müßte demnach möglich sein, ganz allgemein, je nach dem Potential des fixierten Wasserstoffs ihn mit Hilfe von fein verteiltem Palladium oder Platin herauszunehmen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, habe ich schon vor einem halben Jahre mit Versuchen begonnen, die Umkehrung der durch Palladium katalysierten Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur zu untersuchen.

Damit ein absolut zuverlässiges Bild von den Vorgängen erhalten wurde, war es nötig, ein vollkommen sauerstofffreies Palladiumschwarz darzustellen und während der Reaktion jeden Luftzutritt peinlich fernzuhalten. Sonst wird durch eine katalytisch beschleunigte Oxydation gar leicht eine Dehydrierung vorgetäuscht. Freilich wurde stets außer dem Produkt der Dehydrierung auch der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff bestimmt, aber in einigen Fällen entzog er sich der Feststellung, da er in eine sekundäre Reaktion eingetreten war.

Um gleich das oben angeführte Beispiel zu besprechen, so kann man in der Tat eine wäßrige Lösung von Hydrochinon durch Schütteln mit Pd-Schwarz teilweise zu Chinon dehydrieren, und zwar läßt sich die an sich geringe Menge des entstehenden Chinons steigern, wenn man, ganz ähnlich wie bei der Hydrierung die Konzentration des Wasserstoffs, so hier die Konzentration des wasserstoffbindenden Stoffes, des Palladiums, steigert. Hier wirkt ja das Metall nicht mehr im Sinne eines Katalysators, sondern als reagierende Masse, und seine Vermehrung bewirkt bei der im heterogenen System verlaufenden Reaktion eine Verminderung der Wasserstoffkonzentration, was mit einer Gleichgewichtsverschiebung in der erwünschten Richtung zusammenfällt.

Vollständiger als beim Hydrochinon erfolgt die Dehydrierung beim Hydrazobenzol, Dihydro-naphthalin und in geringem Maße beim Dihydro-anthracen.

Die farblose Benzollösung von Hydrazobenzol färbt sich beim Schütteln mit Palladiumschwarz sofort gelb und enthält nach einigen Stunden keine Spur von Hydrazobenzol mehr; statt seiner sind Azobenzol, Anilin und Wasserstoff, der im Palladium gebunden ist, entstanden. Hier gehen also die Reaktionen der Dehydrierung und der Hydrierung:

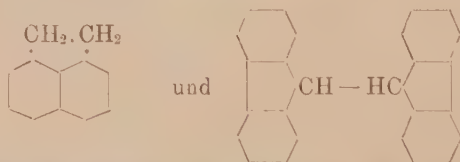


nebeneinander her, die erste mit größerer Geschwindigkeit. Azobenzol wird nicht hydriert.

Ähnlich ist der Gang der Dehydrierung beim Dihydronaphthalin. Ohne Lösungsmittel reagiert der Kohlenwasserstoff manchmal schon in der Kälte sofort unter heftiger Erwärmung; beim Erkalten krySTALLISIERT Naphthalin aus. Will man diesen anschaulichen Versuch der katalysierten Dehydrierung zeigen, so empfiehlt es sich, das Palladiumschwarz in den der Sicherheit halber erwärmten Kohlenwasserstoff einzutragen.

Eine Benzollösung von Dihydronaphthalin wird beim Schütteln mit Pd-Schwarz schon in einigen Stunden vollkommen verändert. Sie enthält keinen gegen Permanganat ungesättigten Kohlenwasserstoff mehr, sondern nebeneinander Naphthalin und Tetrahydronaphthalin. Die Dihydroverbindung ist also durch das Palladium in diese beiden Kohlenwasserstoffe disproportioniert worden. Der Vorgang ist gleich wie oben. Die Dehydrierung ist begleitet von der weiteren Hydrierung der Dihydroverbindung mittels des abgespaltenen Wasserstoffs. In beiden Fällen kann man den Reaktionsverlauf im Sinne des Massenwirkungsgesetzes anschaulich ändern. Bei Anwendung von viel Schwarz findet fast nur oder wenigstens weitaus überwiegend Dehydrierung statt, geringe Mengen lassen die weitere Hydrierung in starkem Umfang nebenher aufkommen.

Dihydro-anthracen wird unter den gleichen Bedingungen zu Anthracen dehydriert, jedoch verläuft die Reaktion hier mit geringerer Geschwindigkeit. Den beiden erwähnten Kohlenwasserstoffen habe ich zwei solche vom Äthylentypus gegenübergestellt, Acenaphthen und Di-biphenylenäthan:



Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur nur spurenweise dehydriert. Der Grund ist entweder in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit oder in der für die Dihydroverbindung ungünstigen Lage des Gleichgewichts zu suchen.

Das vorliegende Material erlaubt schon einen gewissen Einblick in die Dynamik des Hydrierungs- und Dehydrierungsvorgangs. Hydrazobenzol und die Dihydroprodukte des Naphthalins und Anthracens sind, was die Bindung der beiden typischen Wasserstoffatome anlangt, endothermische Verbindungen, d. h. ihre Verbrennungswärme ist größer

als die von Wasserstoff + Azobenzol (bezw. Naphthalin¹⁾ und Anthracen); bei ihrer Bildung wird also Energie gebunden. Sie sind daher, unter Beihilfe eines geeigneten Katalysators, zum Zerfall prädestiniert. Dagegen verläuft die Hydrierung der Äthylene exothermisch; hier ist also die Hydroverbindung begünstigt; sie dominiert sehr stark im Gleichgewicht (natürlich immer in Abhängigkeit vom chemischen Potential, das die Lage des Gleichgewichts bestimmt). Damit stimmen vollkommen die Erfahrungen überein, die man bei der Hydrierung gemacht hat. Wohl alle durch Palladium oder Platin bei gewöhnlicher Temperatur katalysierten Reaktionen sind exothermisch, während der endothermische Prozeß der Hydrierung von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Azobenzol unter gleichen Verhältnissen nicht geleistet werden kann. Hier hat also der Dihydrokörper offenbar nur einen minimalen Anteil am Gleichgewicht.

Die Wasserstoffübertragung durch Palladium oder Platin rückt so für die Kohlenstoffdoppelbindung in eine deutliche Parallele zu der von Baeyer zuerst angegebenen Auflösung der Doppelbindung durch Permanganat oder durch Brom. Man kann also sagen, daß ungesättigte Verbindungen, die Permanganat entfärben, im allgemeinen auch katalytisch hydriert werden können. Für die Wirkung des nascenten Wasserstoffs gilt bekanntlich eher das Gegenteil: Einfache, stark ungesättigte Äthylene werden nicht hydriert, während wir aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen), an denen die Wirkung des Palladiumwasserstoffs versagt, hydrieren können. Das Naphthalin illustriert diese Verhältnisse sehr klar: Palladiumwasserstoff ist wirkungslos, Natrium in Alkohol reduziert zu Dihydronaphthalin; das äthylenartige Dihydronaphthalin wird durch das erste Reagens spielend weiter hydriert, während die Wirkung von Natrium in Alkohol ausläßt.

Bei dieser Verschiedenheit in der Reaktionsweise kann die Aktivierung des Wasserstoffs durch fein verteilte Metalle nicht begründet sein in der Spaltung der Wasserstoffmoleküle, in der Bildung von nascentem (atomarem) Wasserstoff. Man wird vielmehr zu der Annahme gebracht, daß der Palladiumwasserstoff (oder allgemein der Metallwasserstoff) als solcher sich an die Doppelbindung anlagert, und daß das labile Additionsprodukt in die Dihydrosubstanz und Palladium zerfällt, das seinerseits wieder Wasserstoff aufnehmen kann.

¹⁾ Wenigstens ist der Prozeß Benzol $\rightarrow$ Dihydrobenzol schwach endothermisch; bei den Ring-Homologen, bei welchen die Verbrennungswärmen nicht gemessen sind, dürfte eine ähnliche Beziehung herrschen. Dihydrobenzol, das nur bis jetzt nicht zur Verfügung war, wird auch sehr leicht dehydrierbar sein.

Bei der Dehydrierung wird eine analoge Zwischenstufe auftreten, die aus den oben erörterten Gründen in Dehydrokörper und Palladiumwasserstoff zerfällt. Die labile komplexe Metallverbindung steht so in der Mitte eines Gleichgewichts von folgendem Aussehen:



Einen Anhaltspunkt für das Auftreten derartiger Zwischenprodukte fand ich bei der Untersuchung der Alkohole. Methylalkohol und Äthylalkohol werden von Palladiumschwarz unter beträchtlicher Erwärmung aufgenommen. Durch Auswaschen mit Wasser und durch langes Evakuieren werden sie nur langsam wieder entfernt; die Alkohole haben also ihre normale Tension fast ganz eingebüßt. Nach längerem Schütteln findet man im überschüssigen Alkohol Aldehyd vor, und zwar beim Äthylalkohol schneller als beim Methylalkohol; das Palladium hat gleichzeitig Wasserstoff aufgenommen. Daß der vom Palladium aufgenommene Alkohol vor der Dehydrierung nicht einfach gelöst oder adsorbiert ist, geht aus folgender Beobachtung hervor. Schüttelt man die frisch bereitete Suspension, die noch keine Spur von Aldehyd, also auch nicht von Wasserstoff enthält, mit Chinon, so wird dieses in kurzer Zeit zu Hydrochinon reduziert, während gleichzeitig Aldehyd gebildet wird. Ich kann mir nun nicht vorstellen, daß diese starke Aktivierung der Wasserstoffatome im Alkohol einfach durch den Lösungszustand erklärt werden kann, denn eine Lösung von Alkohol in irgend einem anderen, auch festen Lösungsmittel, hat diese Eigenschaft nicht. Daher glaube ich, daß hier labile Additionsverbindungen, etwa von der Form $\begin{array}{c} -C-OH \\ PdH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -C-(O)-PdH^2) \\ H \end{array}$ vorliegen, die durch Verdrängung des Alkohols wieder rückwärts zerfallen können. Gleichzeitig ist die Möglichkeit zur Spaltung in Aldehyd und Palladiumwasserstoff gegeben, während die Reaktion mit Chinon sich aus dem nach Art des Palladiumwasserstoffs veränderten Charakter des Wasserstoffs ableiten läßt. Aus dieser Veränderung erklärt sich auch der Mechanismus einer lange

¹⁾ Ich gebe hier dem Palladiumwasserstoff der einfachen Formulierung wegen die Zusammensetzung PdH_2 , ohne ihn dabei als scharf charakterisierte chemische Verbindung anzusehen. Im übrigen scheint sich mir die Auffassung, daß im Palladiumwasserstoff eine feste Lösung vorliegt, in der eine geringe Menge chemisch gebundenen Wasserstoffs mit viel gelöstem im Gleichgewicht steht, mit allen Tatsachen gut zu vertragen.

²⁾ Die Veränderung der Affinitätsverhältnisse kann man natürlich ebenso gut durch Annahme von Nebenvalenz-Bindung plausibel machen.

bekannten und viel benutzten Erscheinung, nämlich der Entzündung von Alkohol-Dämpfen an Platin oder Palladium. Es ist der in der Palladium-Alkohol-Verbindung aktivierte Wasserstoff, der wie durch Chinon durch den Luftsauerstoff verbrannt wird und dabei neben Aldehyd die für die Entflammung des umgebenden Dampfes nötige Temperatur liefert.

In den höheren Reiben zerfallen diese primären Additionsprodukte viel rascher; so erhält man aus Propylalkohol schon nach 14 Stunden gut nachweisbare Mengen von Aldehyd, und Benzylalkohol gibt sofort beim Zusammenbringen mit Palladiumschwarz Wasserstoff ab, um in Benzaldehyd verwandelt zu werden. Da die Dehydrierung der Alkohole ein endothermischer Prozeß ist, ebenso wie die des Hydrochinons, so sieht man, daß hier die Reaktion nicht durch die Wärmetönungen, sondern von spezifischen Affinitätsäußerungen beherrscht wird. Obwohl die Hydrierung der Aldehyde exothermisch verläuft, geht sie bei Anwendung von Palladiumwasserstoff äußerst langsam vor sich. Acetaldehyd nimmt in der Schüttelflasche bei Gegenwart von kolloidalem Palladium kaum Wasserstoff auf, und auch bei einem Überdruck von 2 Atmosphären waren 2 g innerhalb von zwei Tagen nur zum kleinsten Teil hydriert. Ähnliche Wahrnehmungen haben Skita und Ritter bei Ketonen und beim Phenylacetaldehyd gemacht¹⁾. Es ergibt sich daraus, daß der Aufnahme des Palladiumwasserstoffes an die C:O-Doppelbindung ein chemischer Widerstand im Wege ist.

Experimentelles.

Die Darstellung eines wirksamen, sauerstoff-freien Palladiumschwarzes ist für die Dehydrierungsversuche naturgemäß von größter Wichtigkeit. Um vor Oxydationen ganz sicher zu sein, habe ich meine Präparate stets absichtlich schwach mit Wasserstoff angeätzt, und für die folgenden Versuche nur Schwarz verwandt, das pro g 5—10 ccm Wasserstoff enthielt. Ein derartiges Präparat gewinnt man bei einiger Übung auf folgende Weise: Eine 0.5-proz. Lösung von Palladiumchlorür wird durch Einleiten von Wasserdampf rasch auf 80° gebracht; dann neutralisiert man mit 20-prozentiger Natronlauge soweit, daß kein Niederschlag von Hydroxydul sich abscheidet, setzt die Hälfte der berechneten Menge Ameisensäure zu, macht im Moment der stärksten Kohlensäureentwicklung deutlich alkalisch und gießt hierauf sofort das Doppelte der zuerst angewandten Menge Ameisensäure ein; die Reaktion soll dabei schwach alkalisch bleiben.

¹⁾ B. 43, 3393 [1910].

Die ganze Operation muß sehr rasch ausgeführt werden, da einerseits das Palladium nicht zu viel Wasserstoff aus der Ameisensäure aufnehmen, andererseits das braune, schwieriger reduzierbare Hydroxydul nicht zur Fällung kommen soll. Auch erhält man nur durch rasche, heiße Fällung voluminöse, leicht filtrierbare Niederschläge von tiefschwarzer Farbe; braunstichige, die Sauerstoff enthalten, sind nicht brauchbar. Das gefällte Schwarz stellt man eine halbe Stunde lang zum Absitzen auf das siedende Wasserbad, dekantiert mehrere Male unter Nachwaschen mit heißem ausgekochtem Wasser und bringt dann die schwammige Masse auf eine große Filterplatte, auf der man unter schwachem Saugen noch so lange mit heißem Wasser nachwäscht, bis die alkalische Reaktion vollkommen verschwunden ist. Der zusammengepreßte Niederschlag — der jedoch nicht durch Durchsaugen von Luft entwässert werden darf — wird dann in eine Pulverflasche gebracht und in dieser im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet. Vor dem Öffnen wird der Exsiccator mit Stickstoff gefüllt und beim Abschieben des Deckels durch sofortige Einführung eines Kohlensäurestroms in die Mündung der Flasche jeder Luftzutritt abgehalten. Die Entnahme zu Versuchen geschah mit einem umgebogenen Glasrohr, das von Kohlensäure durchströmt war; die Versuchsgefäße waren mit dem gleichen Gas angefüllt. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts wurde das Palladiumschwarz unter den beschriebenen Kautelen in ein Reagensrohr aus Quarz gebracht, das mit einem Kohlensäureapparat und mit einem Azotometer verbunden war. Durch Erhitzen wurde der Wasserstoff dann ausgetrieben. Es zeigte sich, daß der bei einer chemischen Reaktion aufgenommene Wasserstoff eine weit größere Haftintensität besitzt, als der molekular aufgenommene.

So gab ein mit Ameisensäure gewonnenes Präparat, das pro g 25 ccm Wasserstoff enthielt, bei 8-stündigem andauerndem Saugen im 9-mm-Vakuum, so gut wie nichts mehr ab, und auch beim Erhitzen im Metallbad wurde bis 340° nur der kleinste Teil des gebundenen Gases abgegeben. Es wurde deshalb meist mit freier Flamme bis zum Glühen erhitzt, wobei das schwarze Palladium in eine kompakte grauweiße, fast silberfarbene Modifikation sich verwandelt. Da das Austreiben in Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen wird, tritt bei der hohen Temperatur teilweise die Reaktion



ein. Man erhält neben Wasserstoff in Mengen von 10 bis zu 70 % Kohlenoxyd, dessen Volumen aber bei der Auswertung des Resultats dem Wasserstoff gleichgesetzt werden kann. Beim Liegen an der Luft wird das wasserstoffhaltige Palladium nach 1--2 Stdn. vollkommen gasfrei.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde der zu dehydrierende Körper meist in Lösung von Wasser oder Benzol mit dem Schwarz in einer kleinen, dicht schließenden Flasche auf der Maschine geschüttelt, gewöhnlich über Nacht, ca. 14 Stdn. lang. Dann wurde vorsichtig an der schwach saugenden Pumpe abfiltriert, bei organischen Lösungsmitteln erst mit diesen, dann mehrfach mit Aceton und schließlich 6—8-mal mit ausgekochtem kaltem Wasser gewaschen. Mit organischen Substanzen darf das Palladiumschwarz nicht im Quarzrohr erhitzt werden, da selbst bei allmählichem Verdampfen im Metallbad Einschlüsse bleiben, die bei höherer Temperatur Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe geben.

Hydrochinon. 1. 0.6 g in 8 ccm Wasser mit ca. 0.5 g Palladiumschwarz 14 Stdn. geschüttelt. Nach dieser Zeit sind charakteristische Chinhydronkrystalle ausgeschieden; die Lösung enthält außerdem freies Chinon. In 0.42 g Palladium sind 6 ccm Wasserstoff (nach der Gasanalyse 40 % CO enthaltend).

2. 0.3 g Hydrochinon in 3.5 ccm Wasser mit ca. 0.6 g Palladium. Die gleichen Erscheinungen wie bei 1. 0.42 g enthalten 8.4 ccm Wasserstoff (mit 36 % CO).

3. Versuch mit stark angeätztem Palladiumschwarz, pro g 24 ccm Wasserstoff enthaltend. 0.4 g wurden erst durch vierstündiges Schütteln mit einer wäßrigen Chinonlösung von 0.04 g vom Wasserstoff befreit. Nach dem Absitzen wurde die Lösung abpipettiert, zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 0.3 g Hydrochinon in 5 ccm Wasser 14 Stdn. lang geschüttelt; alles unter vollkommenem Luftabschluß. Es hatte sich Chinhydron in tiefgrünen Krystallen abgeschieden. Vorsichtig filtriert und mit Aceton, zuletzt mit Wasser gewaschen. Vom Palladium enthielten 0.25 g 12 ccm Wasserstoff.

Erhitzt man Hydrochinon trocken mit Palladiumschwarz, so ist bis gegen 200° keine Reaktion wahrnehmbar; bei 220° wird Wasser abgespalten und mit steigender Temperatur in reichlicher Menge Phenol gebildet, das man abdestillieren kann. Hierbei wird der abgespaltene Wasserstoff zur Reduktion von überschüssigem Hydrochinon



verwendet, während das offenbar zuerst auftretende Chinon in eine braune, wasserlösliche Substanz übergeht.

Dihydro-naphthalin. 0.7 g in 3 ccm Benzol gelöst, mit 0.7 g Schwarz geschüttelt. Schon nach 4 Stdn. ist die Lösung gegen Permanganat beständig und hinterläßt beim Verdunsten krystallisiertes Naphthalin neben öligem Tetrahydro-naphthalin. Wegen der gleichzeitig erfolgenden Reduktion enthält das Palladium wenig Wasserstoff. 0.4 g gaben 8 ccm. Zur Trennung vom Naphthalin und Tetra-

hydronaphthalin wurden 3 g Dihydronaphthalin mit 1.5 g Schwarz katalysiert. Der Inhalt der Benzollösung wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ausgefroren und so die Hauptmenge des Naphthalins durch Absaugen beseitigt. Das ölige Filtrat wurde durch Destillation in 3 Fraktionen zerlegt, deren mittlere abermals fraktioniert destilliert wurde. Die kleine Mittelfraktion gab bei der Verbrennung die auf Tetrahydronaphthalin stimmenden Werte, sie war gesättigt gegen Permanganat, ließ bei der geringen Menge eine genaue Siedepunktsbestimmung allerdings nicht zu.

0.2068 g Subst.: 0.6869 g CO_2 , 0.1660 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 90.59, » 8.98.

Naphthalin ist ebenso wie Benzol und Anthracen gegen Palladiumwasserstoff absolut resistent; selbst bei einem Wasserstoffüberdruck von 2 Atm. war im Verlauf von 2 Tagen in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Hydrierung festzustellen. Dagegen geht Dihydronaphthalin glatt in den tetrahydrierten Kohlenwasserstoff über.

Dihydro-anthracen. Rasch und bequem entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Eintragen von 20 g Natrium in die siedende Suspension von 10 g Anthracen in 250 ccm Alkohol. Nach der Zersetzung mit Wasser wird der ausgefallene Niederschlag getrocknet und, da er noch unverändertes Anthracen enthält, noch einmal ebenso behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Kohlenwasserstoff rein. Schöne, breite Nadeln vom scharfen Schmp. 105° . Die Ausbeute ist gut.

Zur Dehydrierung wurden 0.2 g in 2 ccm Benzol mit 0.4 g Palladiumschwarz 14 Stdn. lang geschüttelt. Anthracen hat sich nach dieser Zeit in flimmernden, über dem Metall schwebenden Blättchen ausgeschieden. Die vorsichtig filtrierte Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Benzols ein Gemisch von Anthracen und unverändertem Dihydroanthracen. Nach zweimaliger Krystallisation aus wenig Benzol wird das Anthracen in schillernden Blättern vom Schmp. $197-198^\circ$ erhalten. 0.32 g des angewandten Schwarzes enthielten 7.8 ccm Wasserstoff (mit 25 % CO). Mit stark wasserstoffhaltigem Schwarz läßt sich Anthracen nur in geringen Mengen erhalten.

Hydrazobenzol. Hier geht die Dehydrierung am raschesten vor sich und eignet sich wegen der Farbänderung sehr gut zur Demonstration. Man schüttelt 0.3 g Hydrazobenzol in 5 ccm Benzol in CO_2 -Atmosphäre mit 0.8 g Palladiumschwarz. Nach zwei Stunden schon ist kein Hydrazobenzol mehr vorhanden (Benzidinreaktion!)¹⁾.

¹⁾ Ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß die ätherische Lösung von Hydrazobenzol durch ätherische Salzsäure nicht vollständig in salzsaures Benzidin verwandelt wird, sondern daß neben dem Benzidinsalz in nicht unbedeutender Menge salzsaures Hydrazobenzol krystallinisch mit ausfällt. Zur Trennung braucht man den wiederholt mit Äther gewaschenen

sondern neben viel Azobenzol findet man geringe Mengen von Anilin. Vom Palladium gaben 0.7 g 28 ccm Wasserstoff (mit ca. 50% CO). Ein anderer Versuch wurde mit einem Präparat von Schwarz, das pro Gramm 24 ccm Wasserstoff enthielt, angestellt und zwar mit nur 0.3 g auf 0.3 g Hydrazobenzol. Dabei wurde ein kaum erhöhter Wasserstoffgehalt im Palladium gefunden, dagegen eine große Menge von Anilin, die etwa 40—50% vom angewandten Hydrazobenzol ausmachte. Hydrazobenzol wird also durch Palladiumwasserstoff leicht zu Anilin reduziert, während Azobenzol, wenigstens unter den hier angewandten Bedingungen, nicht angegriffen wird.

Die Alkohole.

Wenn man in Methylalkohol in der öfters beschriebenen Weise Palladiumschwarz einträgt, so läßt sich eine deutliche Reaktion wahrnehmen, die von einer Temperaturerhöhung um 5—10° (bei Mengen 1—2 ccm Alkohol und 0.5 g Palladium) begleitet ist. Dabei wird keine Spur von Aldehyd gebildet, auch nach eintägigem Schütteln ist derselbe nicht nachweisbar. Erst nach einigen Tagen findet man Formaldehyd in Gestalt von wenig Trioxymethylen vor; gleichzeitig kann man jetzt auch Wasserstoff im Palladium nachweisen. Trägt man aber in den Methylalkohol gleich nach dem Schwarz Chinon ein und schüttelt, so ist nach weniger als einer halben Stunde 0.1 g völlig reduziert, und in weiteren 6 Stunden werden noch 0.2 g Chinon in Hydrochinon verwandelt. Das gleiche gilt für den Äthylalkohol mit dem Unterschied, daß hier bei Anwendung von wasserstoffarmem Schwarz nach 14-stündigem Schütteln Aldehyd und Wasserstoff in erheblichen Mengen anzutreffen sind. Bei einem solchen Versuch wurden in 0.47 g Palladium nach zehnmaligem, gründlichem Waschen mit Wasser 11.2 ccm Wasserstoff gefunden.

Propylalkohol. Beim Zusammengeben ebenfalls Temperaturerhöhung. Nach dem Schütteln wie oben deutliche Aldehydreaktion mit fuchsinschweflicher Säure; 0.35 g Palladium enthielten 8 ccm Wasserstoff.

Benzylalkohol. Beim Eintragen des Schwarzes findet unter Erwärmung sichtliche Reaktion statt.

Benzaldehyd ist sofort nachweisbar. Nach dem Schütteln über Nacht wurde der Benzaldehyd in Benzaldoxim verwandelt und so sicher nachgewiesen. 0.38 g Palladium enthielten 22 ccm Gas.

Niederschlag nur mit verdünnter Salzsäure und Äther zu schütteln und findet dann im Äther sehr reines Hydrazobenzol vom Schmp. 130°. Diese kleine Beobachtung könnte vielleicht für die Frage nach dem Mechanismus der Benzidin-Umlagerung von Bedeutung sein.

**64. Heinrich Wieland und Alexander Roseeu:
Zur Kenntnis des Diphenyl-hydroxylamins.**

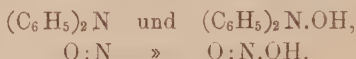
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

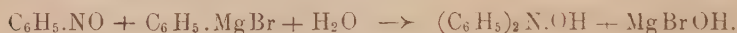
Nach dem β,β -Diphenyl-hydroxylamin $(C_6H_5)_2N.OH$, fahndet der eine von uns seit nunmehr fünf Jahren. Bei der Säurespaltung der Tetraaryl-hydrazine¹⁾ trat die Verbindung als nicht isolierbares Zwischenprodukt von enormer Veränderlichkeit auf:



und neuerdings hat sie durch die Entdeckung des Diphenylstickstoffs²⁾ erhöhtes Interesse gewonnen, da sie zu ihm in der gleichen Beziehung steht, wie die salpetrige Säure zum Stickoxyd:



Nach überaus zahlreichen Versuchen, bei denen wohl kaum eine Möglichkeit unversucht gelassen wurde, ist uns jetzt die Darstellung der Substanz geglückt, und zwar nach der Methode, die von Anfang an und seither des öfteren von neuem wieder ausprobiert worden war, nämlich durch Umsetzung von Nitrosobenzol mit Phenylmagnesiumbromid:



So wie das Verfahren jetzt vor uns liegt, ist es äußerst einfach und gibt bis zu 50% der Theorie Ausbeuten an reiner Substanz. Es ist aber unerlässlich, in keinem einzigen Punkt von dieser Darstellungsart abzuweichen, da sonst entweder die Reaktion anders verläuft oder die Isolierung der sehr zersetzlichen Substanz unmöglich ist.

Diphenyl-hydroxylamin ist ein schön krystallisierter Körper vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 60°, im äußeren Habitus dem Monophenyl-hydroxylamin sehr ähnlich. In ganz reinem Zustand ist es im Vakuum etwa 8 Tage unzersetzt haltbar, Lösungen und nicht völlig reine Präparate zersetzen sich schon im Verlauf eines Tages. Diphenylhydroxylamin ist eine neutrale Substanz. Die mit Lauge versetzte alkoholische Lösung läßt auf Wasserzusatz die gelöste Verbindung — z. T. zersetzt — wieder ausfallen, wäßrige Lauge nimmt nichts davon auf. Ebenso wenig lösen verdünnte Säuren, und auch in ätherischer Lösung tritt mit ätherischem Chlorwasserstoff kein Chlorhydrat-Niederschlag auf.

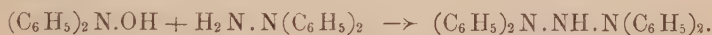
¹⁾ B. 41, 3478 [1908].

²⁾ A. 381, 200 [1911].

Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren zu Diphenylamin. Der Hydroxylamincharakter äußert sich in der Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die in der Kälte schon geschwärzt wird. Von den Kondensationsreaktionen, die die Parallele mit der salpetrigen Säure erfordert, wurde vorerst die Vereinigung mit primären und sekundären Aminen angesehen, die zu Farbstoffen führt. Genauer untersucht wurde die Kondensation mit Diphenylhydrazin, und zwar in Berücksichtigung folgenden Zusammenhanges. Vor zwei Jahren haben Wieland und Wecker¹⁾ bewiesen, daß der violette Farbstoff, der bei der Oxydation von Diphenylhydrazin entsteht, identisch ist mit dem Chlorhydrat des Chinon-anil-diphenylhydrazons,



Für seine Bildung wurde angenommen, daß es durch Kombination von zuerst entstehendem Diphenylhydroxylamin mit überschüssigem Diphenylhydrazin gebildet werde. Die Reaktion sollte zuerst zum Tetraphenyl-triazan führen:



Dieses sollte sich nach Art der Diazoamidokörper umlagern zu

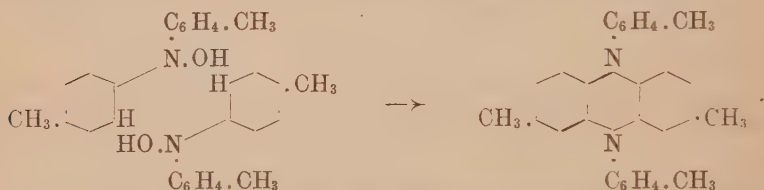


und aus dieser Leukoverbindung sollte durch Oxydation das Farbsalz hervorgehen. Der gleiche Farbstoff konnte auch gewonnen werden, als die Spaltung des Tetraphenylhydrazins durch Eisessig bei Gegenwart von salzsaurem Diphenylhydrazin vorgenommen wurde. Dadurch wurde die Annahme des intermediären Auftretens von Diphenylhydroxylamin bei der Säurespaltung des Tetraphenylhydrazins sehr wahrscheinlich gemacht, außerdem aber der oben geschilderte Verlauf der Farbstoffbildung bei der Oxydation des Diphenylhydrazins ziemlich sicher bewiesen. Wir können jetzt auch das freie Diphenylhydroxylamin mit salzsaurem Diphenylhydrazin zu dem Farbstoff von Wieland und Wecker kondensieren und bringen so den früheren Arbeiten eine endgültige Bestätigung. An sich könnte bei dieser Kondensation nur die Leukoverbindung auftreten; die Oxydation zum Farbstoff wird vom überschüssigen Diphenylhydroxylamin besorgt, das hierbei in Diphenylamin übergeht. Diese Oxydationswirkung zeigt die Analogie unseres Körpers mit der salpetrigen Säure von einer neuen Seite. Hierher gehört auch der Zerfall, den Diphenylhydroxylamin beim Aufbewahren erfährt. Man erhält viel Diphenylamin neben einem

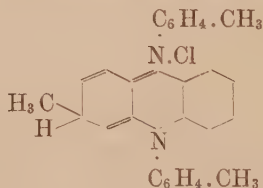
¹⁾ B. 43, 3260 [1910].

roten Körper von höherem Oxydationswert, der noch nicht untersucht ist. Eine ähnliche Disproportionierung (in Stickoxyd und Salpetersäure) findet ja auch bei der Zersetzung der salpetrigen Säure statt.

Außer dem Diphenylhydroxylamin haben wir auch das *p*-Ditolyl-Homologe dargestellt. Es interessierte uns namentlich wegen seiner Beziehungen zu dem genau untersuchten Tetratolylhydrazin. Hier wurde bei der Säurespaltung neben *p*-Ditolylamin Ditolyl-dihydro-tolazin erhalten, eine Verbindung, die durch ihre merkwürdige Salzbildung auffiel¹⁾. Für ihre Entstehung wurde angenommen, daß sie aus dem primär auftretenden Ditolylhydroxylamin unter Wasserabspaltung nach folgendem Schema sich bilde:



Die ätherische Lösung des Ditolylhydroxylamins hat uns nun mit ätherischer Salzsäure, wie bei der Spaltung von Tetratolylhydrazin, das olivgrüne Salz des Tolazins von der unzweifelhaften Struktur



gegeben, so daß jetzt die Interpretation jenes Vorganges einwandfrei bewiesen ist. Das Studium der so außerordentlich reaktionsfähigen Diarylhydroxylamine wird uns noch einige Zeit beschäftigen.

Darstellung von Diphenyl-hydroxylamin.

9.2 g Magnesium werden durch 60 g Brombenzol (verdünnt mit dem dreifachen Volumen trocknen Äthers) bei möglichst tiefer Temperatur²⁾ zur Lösung gebracht. In die auf -15° abgekühlte Lösung läßt man, stets intensiv kühlend, tropfenweise die gesättigte Ätherlösung von 18 g absolut trockenem Nitrosobenzol fließen. An der Einfallstelle entsteht ein gelblichbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln alsbald löst. Man läßt nun über Nacht gut verstopft stehen und gießt dann die braunrot gefärbte Ätherlösung auf Eis, dessen Menge man

¹⁾ B. 41, 3483 [1908].

²⁾ Um die Bildung von Diphenyl zurückzudrängen.

so bemißt, daß mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, auf dem sich, frei von Emulsionen, die orangegelbe Ätherlösung befindet. Sie kann direkt abgegossen werden und wird über Chlorcalcium, gut verschlossen 3—4 Stunden, am besten in Eis stehend, getrocknet. Dann saugt man den Äther im Wasserbad von 20—25° möglichst rasch an der Pumpe im Vakuum ab; durch die Capillare wird Wasserstoff eingeleitet. Dabei soll auch das aus einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid stets gebildete Benzol möglichst entfernt werden. Es bleibt so ein orangerotes Öl, das häufig direkt erstarrt, auf Zusatz von 100 ccm Gasolin aber stets bei richtig durchgeführter Operation, das Diphenyl-hydroxylamin in schönen Nadeln abscheidet. Nach häufigem Waschen mit Gasolin ist die Verbindung rein und nur mehr schwach gelblich gefärbt. Man kann Diphenylhydroxylamin bei raschem Arbeiten aus Gasolin umkrystallisieren und erhält so nahezu farblose Krystalle. Das Gleiche gelingt auch beim Lösen der Substanz in einer Spur Benzol und bei nachherigem Zusatz von Gasolin. Es hat sich aber gezeigt, daß umkrystallisierte Präparate schon nach 2 Tagen sich zersetzten, während das reine Rohprodukt sich etwa 8 Tage lang fast unverändert hielt. Diphenylhydroxylamin muß wegen seiner Lichtempfindlichkeit im braunen Exsiccator aufbewahrt werden. Die Verbindung schmilzt bei 60° zu einer roten Flüssigkeit, in der die Substanz schon völlig verändert ist. Die Löslichkeit ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Gasolin, außerordentlich groß, in Wasser ist sie minimal. Die Ausbeute beträgt 12—14 g, nahezu 50 % der Theorie.

0.1437 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 715 mm).

C₁₂H₁₁NO. Ber. C 77.83, H 5.94, N 7.57.

Gef. » 77.71, » 5.88, » 7.76.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.1517 g Sbst. in 24.8 g Benzol, $\Delta = 0.17^\circ$. — 0.2906 g Sbst. in 24.8 g Benzol, $\Delta = 0.32^\circ$.

C₁₂H₁₁NO. Ber. Mol.-Gew. 185. Gef. 183, 189.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Diphenylhydroxylamin mit tiefblauer Farbe, die der bekannten Farbreaktion des Diphenylamins aufs Haar gleicht. Über den Mechanismus dieser Reaktion, dessen Ableitung nunmehr einen neuen Beleg erhalten hat, vergleiche man A. 381, 210. Über den neutralen Charakter der Verbindung ist oben schon das Nähere gesagt.

Farbstoff von Wieland und Wecker aus Diphenyl-hydroxylamin.

1.85 g Diphenylhydroxylamin (2 Mol.) und 1.1 g salzsaures Diphenylhydrazin (1 Mol.) werden innig gemischt und in 10 Portionen

zu je 0.3 g in 3 ccm Alkohol unter Zugabe von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure, am besten im Reagensglase, vorsichtig im Wasserbade erwärmt. Alsbald schlägt die anfangs rötliche Farbe in ein tiefes Violett um; wenn der Höhepunkt der Färbung erreicht ist (nach 1—2 Minuten bei einer Maximaltemperatur von 50°), kühlt man ab, gießt dann die 10 Portionen zusammen auf Eis, das mit etwas Ammoniak versetzt ist, und nimmt die braunrote Base, das Chinonanil-diphenylhydrazon, in Äther auf. Der Äther wird dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei der Farbstoff teils in Lösung geht, teils in prächtigen, goldglänzenden Partikeln sich an der Grenzfläche des Lösungsmittels ausscheidet. Er erwies sich in allem identisch mit dem früher beschriebenen Farbstoff und gab bei der Reduktion als einzige Produkte Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin. In dem Äther, aus dem die Farbbase ausgeschüttelt worden war, fand sich neben schmierigen Nebenprodukten in ansehnlicher Menge Diphenylamin vor, wodurch bewiesen ist, daß bei der Farbstoffbildung ein Teil des Diphenylhydroxylamins reduziert wird.

Außer Diphenylhydroxylamin entstehen bei der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid ziemlich viel Diphenylamin, nachgewiesen durch Ausfällung als Chlorhydrat, und durch eine merkwürdige Reduktionswirkung in bedeutender Menge Azobenzol. Auf dieses wurde man aufmerksam, als bei der Reduktion der Gesamtlösung durch Zinnchlorür und Salzsäure, ebe die Isolierung des Diphenylhydroxylamins gelungen war, neben großen Mengen von Diphenylamin Benzidin angetroffen wurde.

Später wurde dann, als sein Generator, Azobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und einwandfrei als solches nachgewiesen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß nur die angegebene Menge Phenylmagnesiumbromid ($2\frac{1}{2}$ Mol. anstatt 1 Mol. berechnet) zum Ziel führt. Ein größerer Überschuß liefert so große Mengen Diphenylamin, daß das in der Ausbeute stark zurücktretende Diphenylhydroxylamin aus Löslichkeitsgründen nicht mehr isolierbar ist; bei Einwirkung von weniger Magnesiumverbindung — wir haben 18 g Nitrobenzol mit $1\frac{1}{2}$ Mol. umgesetzt — haben wir trotz genauer Innehaltung der Vorschrift nur dunkle Schmierer erhalten. Es scheint, daß der Überschuß des Reagens notwendig ist, um die labile Additionsverbindung aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid¹⁾,

¹⁾ vergl. Wieland und Gambarjan, B. 39, 1499 [1906] und Gambarjan, Dissertation, München 1907, S. 65. Hier ist kein Lösungsmittel für die Darstellung angegeben. Soweit mir erinnerlich, wurde in Benzol gearbeitet.

die bei der Zerlegung durch Wasser in Nitrosobenzol und Benzol gespalten wird, in die feste Additionsverbindung umzulagern. Die experimentellen Daten für das Ditolyhydroxylamin werden in einer späteren Abhandlung gebracht werden.

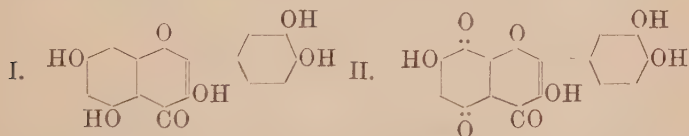
65. M. Nierenstein:

Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. II.

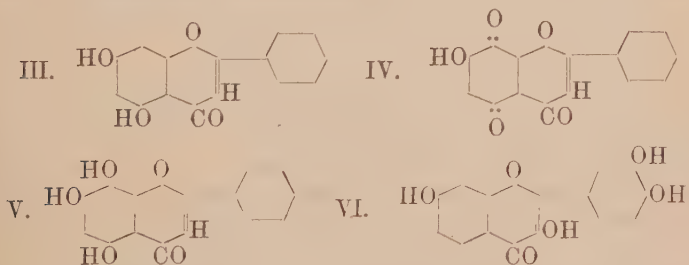
Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Chrysins.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Vor kurzem haben Nierenstein und Wheldale¹⁾ über ein Oxydationsprodukt des Quercetins (I.), das Querceton (II.), berichtet und auf sein anthocyanin-artiges Verhalten hingewiesen.



Ich habe nun des weiteren diese Reaktion auf das Chrysin (III.) übertragen und das rote Chryson (IV.), das die Reaktionen für Anthocyanin gibt, erhalten. Wie das Querceton, so geht auch das Chryson bei der reduzierenden Acetylierung und darauffolgender Verseifung in das hydroxylreichere gelbe Oxy-chrysin (V.) über.



Diese Oxydation verlief dagegen negativ beim Fisetin (VI), was mit seiner Konstitution und unserer Formulierung des Oxydationsvorganges im Einklange steht.

Oxydation des Chrysins (III) zum Chryson (IV).

2 g Chrysin — aus einer Populusart nach Piccard²⁾ gewonnen — werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Chromsäure in 80 ccm

¹⁾ B. 44, 3487 [1911]. ²⁾ B. 6, 884, 1160 [1873]; 7, 888, 1485 [1874].

Eisessig unter starker Kühlung in je 100 ccm versetzt und auf der Schüttelmaschine 48 Stunden geschüttelt. Die Ausscheidung des Chrysons beginnt in 5—6 Stunden; man erhält am 3. Tage 1.28 g des trockenen Produkts, was 54 % der Theorie entspricht. Das Chryson stellt so ein rotes, amorphes Pulver dar. Es krystallisiert aus Chinolin und Alkohol in tiefroten, das Licht stark reflektierenden Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen. Das Krystallisationsprodukt enthält Chinolin und Alkohol, von denen es sich durch Waschen mit Äther befreien läßt. Außer in Chinolin, ist das Chryson in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkali löst es sich mit blauer und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Bei Zusatz von einer Spur Chrysin zur alkalischen Chrysonlösung erhält man eine schöne blaugrüne¹⁾ Färbung.

Für die Analyse wurde das Produkt längere Zeit bei 160° getrocknet.

0.1722 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₅H₈O₅ Ber. C 67.16, H 2.98.

Gef. » 66.94, » 3.04.

Monoacetyl-chryson. Das Chryson läßt sich mittels konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid acetylieren. Aus viel absolutem Alkohol krystallisiert es in roten Nadeln, die bei 324—326° unter starker Zersetzung schmelzen: jedoch ist der erwähnte Schmelzpunkt nicht scharf.

0.2016 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₇H₁₀O₆. Ber. C 65.80, H 3.22.

Gef. » 65.89, » 3.81.

Acetylierende Reduktion des Chrysons (IV) zum Oxy-chrysin (V).

1 g Chryson, in 50 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, wird am Rückflußkühler mit 15 g Zinkstaub gekocht und heiß filtriert. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich das acetylierte Oxychrysin als weißes, amorphes Pulver aus. Aus diesem wird das

1.3.4-Trioxo-flavon (V)

durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, die bei 304—305° schmelzen. Ähnlich dem Chrysin (1.3-Dioxy-flavon) sublimiert es, wenn über den Schmelzpunkt erhitzt, in kleinen Nadeln. Es ist ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Anilin löslich, schwerer in heißem Wasser; dagegen löst es sich kaum in Benzin und Aceton. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe, die bei län-

¹⁾ Vergl. Nierenstein und Wheldale, B. 44, 3489 [1911] Fußnote.

gerem Kochen braun wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf. Durch Eisenchlorid wird es braun gefärbt. Die wäßrige Lösung färbt gebeizte Baumwolle:

auf Chrom . . . orange auf Zinn. . . hell-orange¹⁾
 » Tonerde. . . gelb » Eisen . . schwarz-grün.

0.1122 g Subst. (bei 160° getr.): 0.2756 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₅. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.99, » 3.72.

1.3.4-Triacetyl-flavon. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol, die bei 214—217° schmelzen.

0.1034 g Subst.: 0.2413 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₈. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.65, » 3.84.

Aus Materialschwierigkeiten mußte ich von der Alkalischmelze des Chrysons, wie auch des Oxychrysin, absehen.

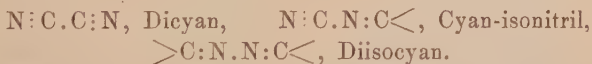
Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

66. H. Staudinger und O. Kupfer: Über Reaktionen des Methylens. III ²⁾. Diazomethan.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Von einfach gebauten Methylenderivaten, deren Darstellung aussichtsreich sein könnte, sind die Isomeren des Dicyans, die eine Isonitrilgruppe enthalten, noch unbekannt. Es sind dies das Cyan-isonitril und das Diisocyan.



Zur Gewinnung von Cyan-isonitril könnte man vom Cyanamid ausgehen und darauf Chloroform und Kalilauge einwirken lassen.



Das Diisocyan sollte aus dem Diformyl-hydrazin³⁾ durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser zu erhalten sein.



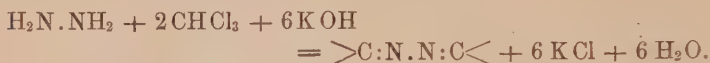
¹⁾ Chrysin färbt dagegen nicht auf Zinn. Vgl. Biochem. Handlexikon 6, 48 [1911].

²⁾ Erste Mitteilung B. 44, 2194 [1911]: Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten. Zweite Mitteilung B. 44, 2197 [1911]: Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen.

³⁾ Curtius, J. pr. [2] 51, 182.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, bisher führten sie zu keinem Ergebnis.

Zu dem Diisocyan dürfte man weiter in einfacher Weise dadurch gelangen, daß man Hydrazin mit Chloroform und Kali behandelt, es also der Isonitril-Reaktion unterwirft:



Bei dieser Reaktion erhält man aber auffallender Weise das Diazomethan. Die Bildung dieses Körpers läßt sich folgendermaßen erklären: Durch Einwirkung von 1 Mol. Chloroform auf 1 Mol. Hydrazin entsteht ein dem Isonitril analog gebautes Hydrazinderivat, und dies verwandelt sich dadurch, daß die 2 Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe an das 2-wertige Kohlenstoffatom wandern, in Diazomethan. Nach der neuen Thieleschen Formulierung¹⁾ dieses Körpers wird die Reaktion leicht verständlich:



Die Umlagerung erinnert an die bekannte Umwandlung der Isonitrile in Nitrile bei höherer Temperatur.



Das Diazomethan entsteht also aus 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Chloroform und kann so leicht gewonnen werden; wenn auch die Ausbeuten keine guten sind, so verdient diese neue Methode²⁾ in ihrer einfachen Ausführung und bei dem billigen Preis des Hydrazins doch den Vorzug vor der bekannten Pechmannschen, die von Nitrosomethylurethan ausgeht³⁾.

Die unbefriedigenden Ausbeuten an Diazomethan haben ihre Ursache einmal darin, daß das Hydrazin zum Teil nicht in Reaktion tritt; zum Teil aber wirkt auch Diazomethan auf überschüssiges Hydrazin methylierend ein, und man erhält als Nebenprodukt das Methyl-hydrazin:



Eine weitere Bedeutung der Methode beruht darin, daß man nach ihr Diazomethan leicht in reinem Zustande darstellen kann. Das reine Diazomethan war bisher noch nicht näher untersucht.

¹⁾ J. Thiele, B. **44**, 2522 [1911].

²⁾ Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

³⁾ Pechmann, B. **27**, 1888 [1894]; **28**, 855 [1895]. Über die Verbesserung des Verfahrens vergl. Hantzsch und Lehmann, B. **35**, 897 [1902].

Thiele hat es durch Zersetzung des Methylisoazotats erhalten, ohne es näher zu charakterisieren¹⁾.

Das Diazomethan-Gas kann durch gute Kühlung zu einer tiefgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit kondensiert werden, welche bei -24° bis -23° siedet und bei -145° zu einer schwachgelben Krystallmasse erstarrt. Es ist ein gefährlicher Körper, der auch bei tiefer Temperatur sehr heftig unter Feuererscheinung explodieren kann, z. B. bei Einwirkung geringer Mengen Jod, aber auch spontan bei geringfügigen Verunreinigungen des Apparates. Das Diazomethan kann in dieser Hinsicht mit der ähnlich gebauten, allerdings wegen der 3 Stickstoffatome noch explosiveren Stickstoffwasserstoffsäure verglichen werden²⁾. In verdünnter ätherischer Lösung dagegen ist das Diazomethan gerade so wie diese nicht explosiv und ungefährlich.

$\text{H}_2\text{C}:\text{N}:\text{N}$, Diazomethan

$\text{HN}:\text{N}:\text{N}$, Stickstoffwasserstoffsäure³⁾.

Bei der Zersetzung sollte das Diazomethan in Methylen und Stickstoff zerfallen. Das Methylen könnte sich einmal mit unverändertem Diazomethan zu dem Formal-azin⁴⁾ verbinden, ein Produkt, das von Pechmann⁵⁾ vergeblich gesucht wurde, und das auch wir nicht darstellen konnten⁶⁾:



Weiter könnte das Diazomethan sich unter Bildung von Äthylen polymerisieren.

¹⁾ Thiele, A. 376, 253 [1910].

²⁾ Ebenso kann die Bildung des Diazomethans aus Hydrazin und Chloroform mit der der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und Chlorstickstoff (vergl. Tanatar, B. 32, 1399 [1899]) verglichen werden:



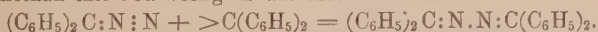
Über weitere Parallelen s. J. Thiele, B. 44, 2522 [1911].

³⁾ Über die Bildung eines amorphen Polymethylens vergl. E. Bamberger, B. 33, 956 [1900], Anm. 3.

⁴⁾ Ein polymeres Formal-azin ist von G. Pulvermacher, B. 26, 2361 [1893], aus Formaldehyd und Hydrazin dargestellt worden, vergl. auch P. Duden und Scharf, A. 288, 239.

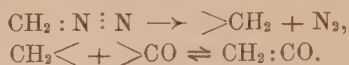
⁵⁾ Pechmann, B. 31, 2640 [1898].

⁶⁾ Es ist möglich, daß das Formal-azin unter Einwirkung von Jod auf Diazomethanolösung als Nebenprodukt entsteht, gerade so, wie sich das Diazodiphenylmethan mit Jod völlig in das Ketazin zersetzt:



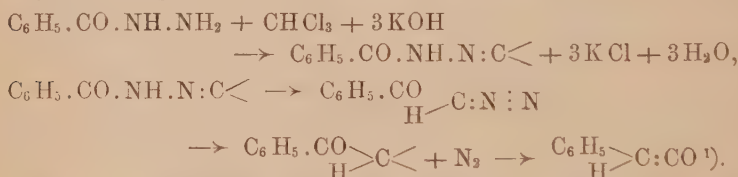
Auf dieser Nebenreaktion dürfte vielleicht der schon oft beobachtete Umstand beruhen, daß man bei der Titration des Diazomethans mit Jod zu geringe Werte erhält.

Läßt man dagegen die Zersetzung des Diazomethans bei Gegenwart von Kohlenoxyd vor sich gehen, so vereinigt sich das Methylen mit dem Kohlenoxyd, und es bildet sich das Keten; allerdings entsteht dies nur in sehr geringen Mengen:



Die Reaktion ist umkehrbar, denn bei hoher Temperatur zerfällt das Keten wieder in Methylen und Kohlenoxyd. Auf derartige Spaltungen der Ketene wird in einer späteren Arbeit noch näher eingegangen. Die Vereinigung des Kohlenoxyds mit dem Methylen zu einem Keten soll noch weiter verfolgt werden und dürfte hauptsächlich bei Derivaten des Methylen für die eventl. Darstellung von neuen Ketenen von Interesse sein.

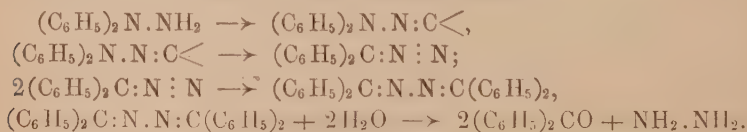
Auch auf einige Derivate des Hydrazins wurde Chloroform bei Gegenwart von alkoholischem Kali einwirken gelassen. Aus Benzoylhydrazin könnte man nach folgender Gleichung eventuell zu dem Phenylketen resp. der Phenyl-essigsäure gelangen:



Das Benzoylhydrazin wird aber durch das Alkali verseift, und man erhält so neben Benzoesäure Diazomethan, letzteres allerdings in sehr geringer Ausbeute.

Auf Phenyl-hydrazin wirken Chloroform und Kalilauge sehr wenig ein, es wird zum größten Teil unverändert wiedergewonnen.

Aus dem Diphenyl-hydrazin entsteht statt des erwarteten Diazodiphenylmethans Benzophenon in einer Ausbeute von 60 %, dessen Bildung auf eine Verseifung des Ketazins zurückzuführen ist²⁾. Also hier ist unter Phenyl-Wanderung die gleiche Umlagerung eingetreten, wie oben bei der Diazomethan-Bildung:



1) Über die Keten-Bildung vergl. G. Schroeter, B. 42, 2345 [1909].

2) Daß das Ketazin des Benzophenons durch Kochen mit alkoholischem Kali in dieser Richtung gespalten wird, zeigte ein besonderer Versuch.

Auch Hydroxylamin behandelten wir mit Chloroform und Kalilauge, es tritt aber nicht in Reaktion, und das erwartete knallsaure Kalium war nicht nachweisbar. Ob sich aus den Hydroxylaminäthern die bisher unbekannten Knallsäureäther darstellen lassen, sollen weitere Versuche zeigen:



Experimenteller Teil.

Darstellung von Diazomethan-Lösungen.

In einem Bromierungs-Kolben, der mit einem Kugelmühler verbunden ist, wird zu einer heißen Lösung von 50 g Ätzkali (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 g Hydrazin (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol eine Lösung von 30 g Chloroform (1¼ Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so langsam zulaufen gelassen, daß die stürmisch einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft. Zweckmäßig läßt man das Ende des Tropftrichters unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen, um ein Verdampfen des Chloroforms zu verhindern. Während des Versuchs wird ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Durch den Kühler werden die Alkoholdämpfe zurückgehalten, während das Diazomethan-Gas mit dem Stickstoffstrom weiter geführt und in gut gekühlten Vorlagen, die mit Äther beschickt sind, aufgefangen wird. Die Ausbeute an Diazomethan beträgt ca. 25 %. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen können direkt zur Methylierung Verwendung finden.

Zur Ausbeutebestimmung des Diazomethans wurde nach Angabe von Marshall und Acree¹⁾ verfahren. Das Diazomethan wurde in 200 ccm Äther gelöst, und 20 ccm der Lösung wurden unter Kühlung in einen Überschuß von einer 1/10-n. ätherischen Lösung von Benzoesäure eingetragen. 20 ccm verbrauchen dabei 52 ccm Benzoesäurelösung, entsprechend einem Gehalt von 0.21 g Diazomethan = 24.9 % Gesamtausbeute.

Beim Titrieren mit 1/10-n. ätherischer Jodlösung verbrauchten 10 ccm = 33.8 ccm Jod, entsprechend 0.15 g Diazomethan = 17.8 % Gesamtausbeute. Wie schon früher öfter beobachtet²⁾ wurde, erhält man also bei der Titration mit Jod zu geringe Werte.

Zum Nachweis des Diazomethans diene einmal sein Verhalten gegen Jod und gegen Säuren; dann wurde zur sicheren Identifizie-

¹⁾ Marshall jun. und Acree, B. 43, 2324 [1910].

²⁾ Vergl. ferner Wegscheider, M. 24, 324; Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Körper, II. Aufl., S. 593.

rung Phthalimid mittels des Diazomethans in Methyl-phthalimid¹⁾ (Schmp. 132°) übergeführt und endlich wurde es an Senföl angelagert, und so das von Pechmann beschriebene Phenylamido-thiobiazol erhalten (Schmp. 173°)²⁾.

Um die Nebenprodukte der Einwirkung von Chloroform auf Hydrazin kennen zu lernen, wurde der Kolbeninhalt nach der Reaktion mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, der Alkohol vertrieben und die zurückbleibende Salzmasse mit heißem Alkohol extrahiert. Nach dem Filtrieren scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten eventuell nach dem Konzentrieren das salzsaure Methylhydrazin in weißen Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden; zur näheren Charakterisierung wurde das Methylhydrazin in das Sulfat verwandelt, das übereinstimmend mit früheren Angaben³⁾ bei 138—140° schmolz. Die Base wurde dann durch Erhitzen mit Kalk aus dem Salz frei gemacht und im Vakuum abdestilliert; sie siedete unter Atmosphärendruck bei 85—87°³⁾. Die in Alkohol unlöslichen Salze werden in Wasser aufgenommen; auf Schwefelsäure-Zusatz krystallisiert das schwerlösliche Hydrazinsulfat aus, und so wurde nachgewiesen, daß nicht alles Hydrazin in Reaktion getreten ist.

Zur Verbesserung der Ausbeute wurde die Reaktion unter veränderten Bedingungen vorgenommen. Es wurde ein größerer Überschuß von Chloroform und Kali angewandt, und es wurde weiter in methylalkoholischer Lösung gearbeitet. Die Diazomethan-Darstellung kann ferner auch so erfolgen, daß man zu der heißen Lösung von alkoholischem Kali ein Gemisch von Chloroform und Hydrazin in alkoholischer Lösung langsam zugibt. Weiter ist es bei Darstellung größerer Mengen zweckmäßig, die Lösung von Alkalihydroxyd nicht auf einmal in den Reaktionskolben zu geben, sondern langsam zufließen zu lassen, und zwar nach Maßgabe des Chloroform- und Hydrazin-Zusatzes. Ueber die Resultate dieser Versuche soll später noch Näheres berichtet werden.

Reines Diazomethan.

Um das Diazomethan in reinem Zustand zu erhalten, führt man den Versuch, wie beschrieben, aus, nur leitet man die mit Stickstoff verdünnten Diazomethan-Dämpfe nach Passieren des Kugelhühlers durch eine größere, auf -20° gekühlte Spiralvorlage und kondensiert

¹⁾ Pechmann, B. 28, 859 [1895].

²⁾ Pechmann, B. 29, 2588 [1896]. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure entstand allerdings keine Blaufärbung.

³⁾ Brüning, A. 253, 9 [1889].

so die letzten Reste von Alkoholdämpfen; dann wird das Gas in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert. Bei den gefährlichen Eigenschaften des Stoffes verdichteten wir nie mehr als $1-1\frac{1}{2}$ g auf einmal. Zur endgültigen Reinigung wird das Diazomethan noch ein- bis zweimal fraktioniert. Explosionen sind dabei, auch bei häufiger Wiederholung, nicht aufgetreten. Der Siedepunkt wurde mittels eines Normalthermometers bestimmt; ca. 1 g destillierte zwischen -24° und -23° fast völlig über. Der Schmelzpunkt wurde mittels eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes ermittelt.

Siedepunkt der flüssigen Luft (sauerstoffreich) 22.8 Millivolt = -184° ; Schmelzpunkt des Diazomethans 18.0 Millivolt = -145° .

Zur Dampfdichtebestimmung diente ein kleiner Rundkolben, an den ein kurzer Capillarahahn angeschmolzen war. Dieses Kölbchen wurde mit der Gaede-Pumpe auf ca. $\frac{1}{100}$ mm evakuiert, dann mit dem Vorratsgefäß, welches das gekühlte reine Diazomethan enthielt, verbunden und nach Öffnen des Hahnes ca. $\frac{1}{4}$ ccm Diazomethan in den Kolben überdestilliert. Beim Erwärmen des Kolbens destilliert der Überschuß des Diazomethans ab; dann wurde bei Zimmertemperatur gewogen.

Gewicht des Kolbens mit Luft 29.7064 g, des leeren Kolbens 29.5879 g, des Kolbens mit Diazomethan 29.7554 g.

CH_2N_2 . Dampfdichte gef. 40.9, ber. 42.02.

Der Versuch sollte wiederholt werden, das Kölbchen wurde aber beim Verdampfen des überschüssigen Diazomethans durch eine spontane Explosion zertrümmert, die vielleicht dadurch eingeleitet wurde, daß das Gas mit dem Fett des Hahnes in Berührung kam.

Sowohl das gasförmige, wie auch das flüssige Diazomethan ist außerordentlich explosiv. Nähert man einem Reagensglas, das mit Diazomethan-Gas gefüllt ist, eine Flamme, so wird es unter scharfem Knall zertrümmert. Wir leiteten in dünnwandige, ausgezogene Glasröhrchen von ca. $\frac{3}{4}$ cm Durchmesser und 10 cm Länge Diazomethan-Gas ein und schlossen die Enden mit Gummipfröpfchen. Beim Erwärmen mit einer Flamme explodierten die im Rohr eingeschlossenen ca. 0.01—0.02 g Diazomethan heftig mit scharfem Knall. Flüssiges Diazomethan explodiert unter Feuererscheinung, und bei Mengen von $\frac{1}{2}$ —1 g nehmen die Explosionen gefährlichen Charakter an und können erhebliche Zerstörungen anrichten.

Die Explosion von flüssigem Diazomethan wurde beobachtet, als aus einem Vorratsgefäß, das flüssiges Diazomethan enthielt, Diazomethan-Dämpfe über Jod geleitet werden sollten. Bei diesem Versuch sollte das Formalazin isoliert werden, dessen Darstellung in ätherischer Lösung wenig Aussicht auf Erfolg bot. Obwohl die Röhre mit Jod nur die Temperatur von 0° hatte, trat eine äußerst heftige Ex-

plosion ein, bei der auch der Vorrat des flüssigem Diazomethans (ca. $\frac{1}{2}$ g) zerstört wurde¹⁾.

In ätherischer Lösung ist das Diazomethan ganz ungefährlich, 1-prozentige Lösungen können angezündet werden, ohne daß Explosion eintritt. Nur beim Erhitzen einer Diazomethanolösung auf 200° beobachtete Pechmann eine heftige Explosion²⁾.

Darstellung von Keten aus Diazomethan.

Um Kohlenoxyd mit dem nascierenden Methylen zu verbinden, wurde durch gekühltes, flüssiges Diazomethan ein Kohlenoxydstrom geleitet und dann das Gasgemisch erhitzt; dabei trat aber eine starke Explosion ein.

Dagegen läßt sich der Versuch ungefährlich so ausführen, daß man durch eine ca. 1-proz. ätherische Lösung von Diazomethan bei Zimmertemperatur einen Kohlenoxydstrom leitet und dann das Kohlenoxyd-Diazomethan- und Äther-Gemisch eine ca. 20 cm lange Quarzröhre, die auf 400—500° erhitzt ist, passieren läßt. Aus den entweichenden Gasen wird durch ätherische Anilinlösung das Keten entfernt. Bei Zersetzung von ca. 1 g Diazomethan konnte in geringer Menge (ca. $\frac{1}{10}$ g) Acetanilid gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und nach Zusatz von Tierkohle durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Benzoyl-hydrazin.

In einem Bromierungskolben wird eine Lösung von 40 g Kali in 150 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 15 g Benzoylhydrazin in 100 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dann werden zu dem erhitzten Gemisch 30 g Chloroform und 50 ccm absoluter Alkohol langsam zulaufen gelassen und nach Beenden der heftigen Reaktion noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Während des Versuches wird durch einen schwachen Stickstoffstrom das gebildete Diazomethan fortgeleitet; in den Vorlagen ließen sich nach der beschriebenen Methode 3% Diazomethan nachweisen. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde eine größere Menge Benzoesäure isoliert.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Phenylhydrazin.

30 g Kali werden in 100 ccm Alkohol gelöst, dazu werden 10 g Phenylhydrazin und 5 ccm Alkohol gegeben und zu diesem Gemisch in einem Bromierungskolben 20 g Chloroform in 50 ccm absolutem Alkohol allmählich zulaufen gelassen. Nach zweistündigem Kochen wird der Alkohol ab-

¹⁾ Der Versuch wurde im Freien ausgeführt.

²⁾ Pechmann, B. 31, 2643 [1898].

destilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Das Reaktionsprodukt riecht stark nach Phenylisocyantril, das vielleicht durch einen Zerfall des Phenylhydrazins in Anilin entstanden ist¹⁾. Nach Abdestillieren des Äthers schied sich auf Zusatz von Benzaldehyd sehr reichlich Benzal-phenylhydrazon aus, wonach das Phenylhydrazin wenigstens zum großen Teil unverändert vorlag. Auch bei Einwirkung von 2 Mol. Chloroform und 6 Mol. Kali auf 1 Mol. Phenylhydrazin wurde im wesentlichen dasselbe Resultat erhalten. (Menge des unveränderten Phenylhydrazins bestimmt als Benzal-phenylhydrazin = 40 %.)

Einwirkung von Chloroform und Kali auf asymm. Diphenyl-hydrazin.

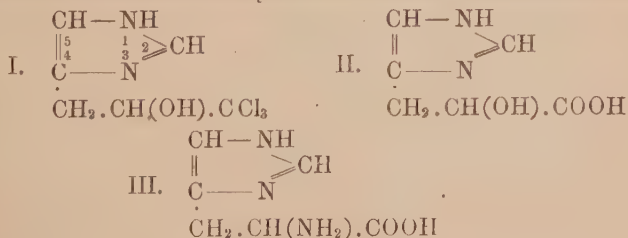
Zu einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absolutem Alkohol wurden nach Zusatz von 11 g Diphenylhydrazin in 50 ccm Alkohol 15 g Chloroform und 50 ccm absoluter Alkohol in der Wärme langsam zugegeben; darauf wurde noch 2 Stunden gekocht, der Alkohol abdestilliert und dann das auf Wasserzusatz ausgefallene Öl in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. So wurden 6 g Benzophenon vom Schmp. 48° erhalten = 60 % der theoretisch möglichen Menge. Als Nebenprodukt der Reaktion blieben nur geringe Mengen schmieriger Substanzen in dem Destillationskolben zurück.

67. O. Gerngroß: Über die Kondensation von 5(4)-Methylimidazol mit Chloral.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

In den Berichten 42, 398 [1909] veröffentlichte ich eine Arbeit, in welcher ich eine Kondensation von 5(4)-Methylimidazol mit Chloral durchgeführt hatte. Ich hatte gehofft, daß sich im Methylimidazol die Methylgruppe in ähnlicher Weise reaktiv zeigen würde, wie im Methylpyridin und Chinaldin²⁾, so daß dem Kondensationsprodukt die Konstitution entsprechend Formel I zukommen sollte.



¹⁾ Vergl. Chattaway und Aldridge, Soc. 31, 404—408.

²⁾ v. Miller und Spady, B. 18, 3402 [1885]; Einhorn, B. 18, 3465 [1885].

Wenn diese Voraussetzung richtig war, so konnte ich durch Verseifung der Trichlormethyl-Gruppe zu Carboxyl und Ersatz des Hydroxyls durch den Aminoest zum Histidin (III) gelangen, dessen Konstitution damals noch nicht durch eine Synthese bestätigt war¹⁾. Es gelang mir auch tatsächlich, die Trichlormethyl-Gruppe zu verseifen, wobei gleichzeitig eine Methoxylierung des Hydroxyls stattfand. Als ich jedoch im weiteren Verlauf meiner Arbeit durch Verseifen mit Bromwasserstoffsäure aus der Methoxyverbindung die Oxysäure bereitete, stellte es sich heraus, daß diese nicht identisch war mit dem Oxydesamido-histidin (II), welches aus dem Histidin durch Austausch der Amido- gegen die Hydroxyl-Gruppe entsteht. Damit war erwiesen, daß meine Voraussetzung über die Konstitution des Kondensationsproduktes aus 5(4)-Methylimidazol und Chloral nicht zutraf, und daß der von mir eingeschlagene Weg unmöglich zu einer Synthese des Histidins, wie ich gehofft hatte, führen konnte.

Mittlerweile hatte A. Windaus in den Berichten **42**, 759 [1909] eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er von ähnlichen Voraussetzungen ausgehend wie ich, das 5(4)-Methylimidazol mit Formaldehyd kondensiert hatte. Da aber sein Kondensationsprodukt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das schon bekannte 4.5-Dimethylimidazol lieferte, war der Beweis erbracht, daß die Methylgruppe intakt geblieben war, und daß der Formaldehyd-Rest in 4(5)-Stellung in den Imidazolkern eingegriffen hatte:



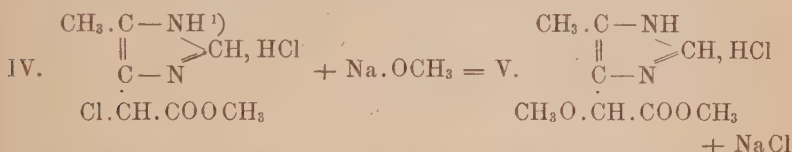
Die Wahrscheinlichkeit war somit sehr groß, daß die Kondensation von 5(4)-Methylimidazol und Chloral in analoger Weise stattgefunden hatte.

Ich war jedoch unterdessen bei der Fortführung meiner Arbeit zu Substanzen gelangt, die ein derartig ungewöhnliches Verhalten zeigten, daß ich es für notwendig hielt, die Konstitution des Kondensationsproduktes aus 5(4)-Methylimidazol und Chloral und seiner Derivate in einer besonderen Untersuchung aufzuklären.

Als ich nämlich in dem salzsauren Ester der Oxysäure, deren Bromhydrat ich durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure aus der Methoxyverbindung erhalten hatte, die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzte, zeigte sich in diesem Ester-chlorhydrat (IV) sowohl wie in dem Chlorhydrat der entsprechenden Säure eine außerordentliche Labilität

¹⁾ Diese Synthese ist in neuester Zeit durch F. L. Pyman, Soc. **99**, 1386 [1911], durchgeführt worden.

des an die Stelle der Hydroxylgruppe getretenen Chloratoms. Selbst in einer wäßrigen Lösung von 0° verhält sich das in der Seitenkette gebundene Chloratom gegen Silbernitrat-Lösung vollständig wie ionisiertes Chlor, und es genügt zur quantitativen Ausfällung der gesamten Menge des in dem Körper enthaltenen Halogens, ihn in wäßriger Lösung mit Silbernitrat zu versetzen. Ferner wird beim Lösen des Chlorhydrats der chlorierten Säure in Wasser und Eindampfen der Lösung das Chlorhydrat der Oxsäure quantitativ zurückgebildet. Läßt man endlich auf das in Methylalkohol gelöste Esterchlorhydrat ein Molekül Natriummethylat in der Kälte einwirken, so wird nicht, wie man vermuten sollte, die an den Imidazolring angelagerte Salzsäure abgespalten, sondern das komplex gebundene Chlor setzt sich unter Bildung der Methoxyverbindung (V) um, die man nach Abfiltrieren des ausfallenden Kochsalzes in Gestalt ihres Ester-chlorhydrats aus der methylalkoholischen Lösung isolieren kann:



Diese Beobachtungen ließen es mir zunächst zweifelhaft erscheinen, daß es sich hier um eine α -Chlor-carbonsäure und um die ihr entsprechende α -Oxy-carbonsäure handle, und veranlaßten mich, die Natur der alkoholischen Hydroxylgruppe in den von mir erhaltenen Körpern zu untersuchen.

Zu diesem Zweck untersuchte ich, ob man durch Oxydation der Hydroxylgruppe zu einer α -Ketosäure gelangen konnte, deren Entstehen ja als Beweis dafür gelten mußte, daß tatsächlich eine α -Oxy-carbonsäure beziehungsweise das entsprechende Chlorderivat vorlag. Diese Oxydation gelang sehr gut durch Erhitzen der Oxsäure mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade. Beim Eindampfen des Oxydationsgemisches hinterbleibt ein Gemenge von 2 Nitraten. Die Trennung dieser beiden Körper bewerkstelligt man durch Kochen mit 90-prozentigem Alkohol. Hierbei wird das Nitrat der gesuchten α -Ketosäure, die nur sehr schwach basischen Charakter zeigt, hydrolysiert, und die freie, in Alkohol schwer lösliche Säure fällt aus, während der zweite, mehr basische Körper in Gestalt seines Nitrates in Lösung verbleibt. Diese in Lösung verbleibende Substanz ist das

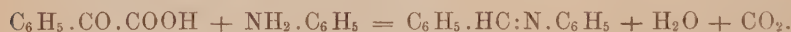
¹⁾ Ich antizipiere hier diese Konstitutionsformeln, die ich im weiteren Verlauf der Untersuchung bewiesen habe.

Nitrat der 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure, von der später ausführlich die Rede sein wird.

Die Ketosäure VI charakterisierte ich durch verschiedene Derivate, so auch durch ein schön krystallisierendes Ketoxim und dessen Natriumsalz. Daß es sich um eine α -Ketocarbonsäure handle, habe ich überdies noch auf folgende Weise festgestellt. Erhitzt man die Verbindung auf dem Wasserbade mit Anilin, so wird Kohlensäure abgespalten und es bildet sich in 83-prozentiger Ausbeute die Schiff'sche Base VII:



Diese Reaktion entspricht den Beobachtungen, die L. Simon¹⁾ bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Phenylglyoxyssäure in der Hitze gemacht hat, bei welcher z. B. aus Phenylglyoxyssäure und Anilin Benzylidenanilin entsteht:



Endlich führte ich durch Reduktion mit einem gelinden Reduktionsmittel die Ketoverbindung in die Oxyverbindung zurück, um zu zeigen, daß die Ketoverbindung nicht etwa bei der Oxydation mit Salpetersäure in der Hitze durch eine Ringsprengung und in einer sekundären Reaktion entstanden war. Diese Reduktion vollzog sich beim Kochen des Natriumsalzes der Ketosäure mit Aluminiumamalgam in 50-prozentiger, wäßrig-alkoholischer Lösung. Somit war der Beweis vollständig durchgeführt, daß tatsächlich von Anfang an eine α -Oxy-carbonsäure vorgelegen hatte. In neuester Zeit hat A. J. Ewins²⁾ bei dem 5(4)-Methyl-4(5)-chlormethyl-imidazol eine ähnliche Labilität des Chlors konstatiert, so daß der Grund für die überraschend große Reaktivität des Chloratoms in der Methylimidazyl-chloressigsäure wohl in der unmittelbaren Nachbarschaft des Imidazolringes zu suchen sein dürfte.

Nachdem somit die Natur der Hydroxylgruppe in dem Kondensationsprodukt festgestellt war, blieb noch zu untersuchen, an welcher Stelle des Imidazolringes das Chloral bei seiner Kondensation mit dem 5(4)-Methylimidazol eingetreten war.

Wie ich bereits erwähnt habe, bildet sich bei der Oxydation der Methylimidazyl-glykolsäure mit verdünnter Salpetersäure auf dem

¹⁾ L. Simon, A. ch [7] 7, 516 [1896].

²⁾ A. J. Ewins, Soc. 99, 2054 [1911].

Wasserbade neben der Methylimidazyl-glyoxylsäure in geringer Menge eine Methyl-imidazol-carbonsäure. Diese Verbindung, die auf diese Weise nur nach einem langwierigen Reinigungsverfahren isoliert werden kann, wird mit Leichtigkeit als Hauptprodukt der Reaktion gewonnen, wenn man die Methylimidazyl-glykolsäure längere Zeit mit konzentrierter Salpetersäure kocht.

Ich bemühte mich nun, die bisher unbekannte 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure (VIII) auf synthetischem Wege darzustellen, um durch Vergleich dieses Körpers mit der eben genannten 5(4)-Methyl-imidazol-carbonsäure die Konstitution der letzteren und damit die Konstitution des Kondensationsproduktes selber aufzuklären.

Schon vor längerer Zeit haben Gabriel und Posner¹⁾ aus dem von ihnen zuerst gewonnenen α -Amido-acetessigester durch Kondensation mit Rhodankalium den 5(4)-Methyl-2-thio-imidazol-4(5)-carbonsäureäthylester (IX) dargestellt. Es war also bloß nötig, durch Ersatz der Mercaptogruppe durch Wasserstoff das Thioimidazol in ein Imidazolderivat zu verwandeln und die Estergruppe zu verseifen, um zu der von mir gewünschten 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure (VIII) zu gelangen.

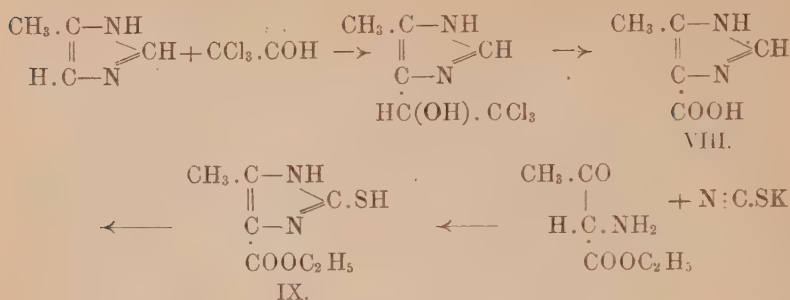


Durch Kochen des Thioimidazols mit 10-prozentiger Salpetersäure erhielt ich in guter Ausbeute den Ester der Methylimidazol-carbonsäure. Es ist auffallend, daß diese Substanz, die eine freie Imido-Gruppe²⁾ enthält, mit Diazobenzolsulfosäure nur eine geringe Gelbfärbung zeigt. Durch anhaltendes Kochen mit starker Salzsäure oder Salpetersäure wird der Ester verseift und es entsteht ein Salz der 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure, das wie alle in dieser Untersuchung beschriebenen Imidazolderivate die Reaktion mit Diazobenzol-sulfosäure ungemein scharf zeigt. Die 5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäure, die aus den Salzen dargestellt wurde, erwies sich als völlig identisch mit der durch Abbau aus dem Kondensationsprodukte entstandenen Methylimidazol-carbonsäure. Somit ist der Beweis dafür erbracht, daß bei der Kondensation von 5(4)-Methylimidazol und Chloral das Chloral in 4(5)-Stellung in den Ring eintritt

¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. **27**, 1142 [1894].

²⁾ R. Burian, B. **37**, 696 [1904].

und diese Kondensation also analog der von Methylimidazol und Formaldehyd verläuft:



Experimenteller Teil.

Die in B. 42, 401 [1909] veröffentlichte Methode zur Darstellung des Kondensationsproduktes aus 5(4)-Methylimidazol und Chloral ist sehr langwierig und gibt wechselnde Ausbeuten. Es empfiehlt sich daher folgendes Verfahren.

31 g 5(4)-Methylimidazol werden mit 54,5 ccm Chloral 28 Stunden auf 78–80° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird zerkleinert und in der ungefähr 12-fachen Menge Aceton gelöst. In die Lösung leitet man bis zur neutralen Reaktion einen Strom getrockneter Salzsäure. Das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes scheidet sich krystallinisch ab und wird nach 2-tägigem Stehen von der Mutterlauge abgesaugt.

Man erhält ein vollständig reines Produkt in einer Ausbeute von 24,8 % der theoretischen, d. i. 21,4 g aus 31 g 5(4)-Methylimidazol.

5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glykolsäure.

10 g der 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-methyläther-glykolsäure¹⁾ werden mit der 10-fachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen im Vakuum bei 50–60° und durch wiederholtes Eindampfen mit etwas Wasser bei etwa 40° gut entfernt ist, wird auf dem Wasserbade stark eingeeengt, einige Zeit mit Eis gekühlt und die zu einem Krystallbrei erstarrende Masse vorsichtig mit wenig Aceton versetzt. Das in Gestalt derber Spieße krystallisierende Bromhydrat wird abgesaugt und bei 100° getrocknet. Man erhält auf diese Weise 10,5 g, d. i. etwas über 75 % der theoretisch berechneten Menge analysenreines Produkt, das beim Erhitzen im Schmelzpunktrohr zwischen 184° und 185° unter Gasentwicklung schmilzt.

¹⁾ O. Gerngroß, B. 42, 403 [1909].

0.1630 g Sbst.: 0.1828 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₆H₈O₃N₂·HBr. Ber. C 30.37, H 3.82.

Gef. » 30.59, » 4.02.

Das Bromhydrat ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer, in Aceton oder Äther unlöslich.

Zur Veresterung wird das Salz in der ca. 10-fachen Menge trockenem Methylalkohol gelöst, und in die Lösung ein trockener Strom Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem mehrmals mit trockenem Methylalkohol im Vakuum eingedampft worden ist, wird der krystallinische Rückstand in heißem Äthylalkohol gelöst und mit Äther vorsichtig gefällt. Es krystallisieren lanzettförmige, an beiden Seiten zugespitzte Krystalle, die oft blattartig mit einer Mittelrippe versehen sind. Das Ester-bromhydrat zeigt im Schmelzpunktsrohre bei 160° leichtes Sintern und schmilzt unter Gasentwicklung bei 166°. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.1910 g Sbst.: 0.2327 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₇H₁₀O₃N₂, HBr. Ber. C 33.45, H 4.41.

Gef. » 33.23, » 4.50.

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.49 auf dem Wasserbade wird das Esterbromhydrat verseift.

Die Umwandlung des Bromhydrates der Säure in das Chlorhydrat wird durch Schütteln seiner verdünnten, wäßrigen Lösung mit einem kleinen Überschuß von sehr gut ausgewaschenem, frisch gefälltem Chlorsilber bewirkt. Nachdem man vom Bromsilber abfiltriert hat, dampft man auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein, vermehrt die Krystallisation durch Zusatz von wenig Aceton und saugt ab. Das Chlorhydrat krystallisiert in hübschen 4-seitigen Prismen, die bei 183—184° unter Gasentwicklung schmelzen; zur Analyse wird bei 100° getrocknet.

0.1268 g Sbst.: 0.0946 g AgCl.

C₆H₈O₃N₂, HCl. Ber. Cl 18.41. Gef. Cl 18.45.

Die Veresterung des Chlorhydrates wird in genau der gleichen Weise wie beim Bromhydrat unter Anwendung von trockener Salzsäure und Methylalkohol durchgeführt. Das Chlorhydrat krystallisiert beim Umlösen aus Alkohol und trockenem Äther in Gestalt rhombischer und lanzettförmiger Blättchen, die bei 147° sintern und bei 150.5° unter leichter Gasentwicklung schmelzen. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2004 g Sbst.: 0.1376 g AgCl.

C₇H₁₀O₃N₂, HCl. Ber. Cl 17.16. Gef. Cl 16.98.

Zur Abscheidung der freien 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glykolsäure aus dem Bromhydrat kann man folgende Methode, die auch bei der entsprechenden Methoxy-Verbindung ¹⁾ Verwendung gefunden hat, benutzen. Man versetzt

¹⁾ B. 42, 403 [1909].

die wäßrige Lösung des Salzes vorsichtig mit Ammoniak bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion, verdampft dann im Vakuum mehrmals mit Wasser und endlich auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation. Den erkalteten dünnen Krystallbrei mischt man vorsichtig tropfenweise mit Alkohol, wodurch ein Teil des auskrystallisierten Bromammoniums in Lösung geht und ein großer Teil der freien Säure gefällt wird. Nach dem Absaugen reinigt man das noch stark ammoniumsalz-haltige Produkt durch Lösen in wenig Wasser und sehr vorsichtiges Füllen mit absolutem Alkohol.

Viel besser, wenn auch etwas mühsamer, gelingt die Isolierung, wenn man das bromwasserstoffsäure Salz in einer mit wenig Schwefelsäure angesäuerten wäßrigen Lösung mit etwas mehr als einem halben Mol. feingepulvertem Silbersulfat etwa 2 Stunden auf der Maschine schüttelt, das Bromsilber absaugt, durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Lösung von überschüssigem Silber befreit und die Schwefelsäure durch Zusatz der eben nötigen Menge Barythydrat entfernt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbad gewinnt man einen Sirup, aus dem beim Abkühlen die Säure in großen, durchsichtigen, sechsseitigen Platten krystallisiert. Durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol kann man die reichliche Krystallisation vermehren. Ausbeute 83 % der Theorie.

Der neue Körper läßt sich durch Lösen in der etwa 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge warmen Wassers und vorsichtiges Füllen mit absolutem Alkohol in schönen, glänzenden Platten und derben Prismen erhalten. Die Substanz bräunt sich im Schmelzpunktsrohr bei etwa 205° ein wenig und verquillt langsam oberhalb 215° zu einem rostbraunen Schaum. Für die Analyse wurde sie durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der 1.1-fachen Menge heißen Wassers gereinigt und bei 100° zur Konstanz getrocknet. In diesem Zustand zeigt sie leichte Hygroskopie.

0.1303 g Sbst.: 0.2223 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 763 mm).

C₆H₈O₃N₂. Ber. C 46.13, H 5.16, N 17.95.

Gef. » 46.53, » 5.28, » 17.98.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in heißem Äthylalkohol, etwas mehr löslich in Methylalkohol, unlöslich in Äther. Benzol, Aceton, Chloroform.

Das Nitrat wird durch Eindampfen mit überschüssiger Salpetersäure im Vakuum erhalten; aus heißem Wasser, in dem es spielend leicht löslich ist, krystallisiert es in langgestreckten, sechsseitigen Platten, die sich bei 150° unter Aufbrausen zersetzen; das Nitrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Versetzen der kalten, verdünnten, schwefelsauren Lösung der Substanz mit wenig wäßriger Phosphorwolframsäure fällt ein Niederschlag aus, der sich bei vorsichtigem Zusatz eines Überschusses des Reagens wieder löst. Aus der Lösung krystallisiert bei weiterem Zusatz von Phosphorwolframsäure in prismatischen Nadelchen das Phosphorwolframat aus. Es ist in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich; in warmem Wasser löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen aus.

Das Natriumsalz wird beim Eindunsten der mit der berechneten Menge Natronlauge versetzten Lösung als plattige Krystallmasse gewonnen. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Salzes mit Silbernitrat wird ein Silbersalz gefällt, das in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Beim Kochen der Lösung bildet sich ein glänzender Silberspiegel.

Versetzt man eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung, so krystallisiert in schmalen, vierseitigen Stäbchen ein vergißmeinnichtblaues Kupfersalz aus. Beim Versetzen der Mutterlauge dieses Salzes mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion fällt eine smaragdgrün gefärbte, in gedrungenen, 6-seitigen Krystallen krystallisierende Kupferverbindung aus.

5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-chlor-essigsäure.

3 g trocknes, sehr fein gepulvertes Methylimidazyl-glykolsäuremethylester-Chlorhydrat (es empfiehlt sich, keine größeren Mengen auf einmal zu verarbeiten) werden in der 15-fachen Menge frisch destilliertem Acetylchlorid suspendiert und unter Eiskühlung in kleinen Portionen mit 3.6 g fein gepulvertem, frischem Phosphorpentachlorid, d. i. etwas mehr als 1 Mol., unter gutem Schütteln im Verlauf von etwa 2 Stunden chloriert¹⁾. Es ist darauf zu achten, daß das die Reaktionsmasse enthaltende, mit einem guten Glasschliff versehene Pulverfläschchen vor Zugabe jeder neuen Portion Phosphorpentachlorid auf etwa 0° gekühlt wird, und daß während des Schüttelns die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur ansteigt. Nachdem alles Phosphorpentachlorid verbraucht ist, wird noch eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das feinpulverige, in der Flüssigkeit verteilte Ausgangsmaterial hat im Verlauf der Reaktion einer voluminösen, krystallinischen Ausscheidung Platz gemacht. Sie wird rasch abgesaugt, mit etwas Acetylchlorid und nachher mit Ligroin gewaschen und sogleich in der 4—5-fachen Menge ein wenig salzsäurehaltigen, trocknen Methylalkohols gelöst und mit trockenem Äther abgeschieden. Das reine Ester-Chlorhydrat fällt in Gestalt gekreuzter Nadeln und krystallinischer Würzchen aus. Es sintert bei 165° und verschäumt bei 167°. Die Ausbeute beträgt etwa 90 %. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet.

0.1471 g Sbst.: 0.1870 g AgCl. — 0.1189 g Sbst.: 0.1618 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

C₇H₉O₂N₂Cl, HCl. Ber. Cl 31.50, C 37.32, H 4.48.

Gef. » 31.45, » 37.11, » 4.56.

Durch Lösen in der 15-fachen Menge bei 0° gesättigter, wäßriger Salzsäure und 2-tägiges Aufbewahren dieser in ein Rohr eingeschlossenen

¹⁾ E. Fischer und K. Raske, B. 40, 3719 [1907].

Lösung bei Zimmertemperatur wird der Ester verseift. Man dampft die Lösung im Vakuum bei 25° fast zur Trockne ein und filtriert das sich in großen, glänzenden Krystallen abscheidende Salz ab; so erhält man aus 6.3 g salzsaurem Ester 5.3 g vom Chlorhydrat der Säure. Es läßt sich aus heißer, rauchender Salzsäure in Form dicker, glänzender, 4-seitiger, rhombischer Platten erhalten, die bei 190° im Schmelzpunktsrohre leichte Gelbfärbung zeigen und sich bei 204° unter langsamem Aufquellen zu einem voluminösen, hellbraunen Schaum zersetzen. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet.

0.1193 g Sbst.: 0.1607 g AgCl. — 0.1471 g Sbst.: 0.1832 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₆H₇O₂N₂Cl, HCl. Ber. Cl 33.60, C 34.12, H 3.82.

Gef. » 33.32, » 33.97, » 3.83.

Sowohl im Ester Chlorhydrat, wie in dem salzsauren Salz der Säure ist mit den üblichen Reagenzien ein Unterschied zwischen dem ionisierten und dem in der Seitenkette gebundenen Chlor nicht nachweisbar; beim Lösen in Wasser und Fällen mit Silbernitrat wird das gesamte Chlor in Form von Chlorsilber niedergeschlagen. So wurde die Chlorbestimmung des Esterchlorhydrats in der Kälte durch Zusatz von Silbernitratlösung zu einer salpetersauren Lösung der Substanz ausgeführt.

Dampft man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats der Säure ein, so wird quantitativ durch Hydrolyse das salzsaure Salz der Oxy-säure vom Schmp. 185° gebildet. Als Beweis für die ganz außerordentliche Labilität des Chloratoms diene folgender Versuch:

0.5 g 5(4)-Methyl-imidazyl-chlor-essigsäure-methylester-Chlorhydrat werden in 4 cem trockenem Methylalkohol gelöst und bei etwa —20° 2.8 cem einer 1 Mol. Natrium enthaltenden Lösung von methylalkoholischem Natrium-methylat zugefügt. Nach 3-stündigem Stehen, wobei man die Lösung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wird vom Kochsalz abgesaugt, das Filtrat im Vakuum verdampft, mit Alkohol aufgenommen, von ungelöstem Kochsalz abgesaugt und abermals eingedampft. Durch wiederholtes Lösen des krystallinischen Rückstandes in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Äther, wobei man die ersten flockigen Niederschläge, die Kochsalz enthalten, verwirft, gewinnt man 0.15 g einer bei 183° verschäumenden Substanz, die sich durch Mischschmelzpunkt und Analyse als das salzsaure Salz des 5(4)-Methyl-imidazyl-methyläther-glykolsäure-methylesters¹⁾ erweist.

0.1267 g Sbst.: 0.2018 g CO₂, 0.0711 g H₂O.

C₈H₁₂O₃N₂, HCl. Ber. C 43.51, H 5.93.

Gef. » 43.44, » 6.28.

¹⁾ B. 42, 404 [1909].

5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glyoxylsäure (Formel VI).

12 g Methylimidazyl-glykolsäure werden mit der doppelten Menge Wasser und der 8-fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei in Strömen salpetersaure Dämpfe entweichen. Nachdem durch 2-maliges Eindampfen im Vakuum mit Wasser bei 40—50° der größte Teil der überschüssigen Salpetersäure entfernt worden ist, wird auf dem Wasserbade bis zur kräftigen Krystallisation eingedampft, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird ebenfalls bis zur Krystallisation eingedampft und genau wie die Hauptmenge behandelt. Auf diese Weise erhält man 12 g salpetersaures Salz; es wird gut gepulvert und mit 18 ccm Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit 90 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nachdem man dieses Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht hat, setzt man abermals 90 ccm Alkohol zu und kocht 2 Stunden. Bei diesen Operationen zeigt sich zuerst eine starke Verminderung des Niederschlages. Während des Kochens mit Alkohol findet jedoch eine rasch zunehmende, pulverige Ausscheidung statt; sie besteht aus reiner Methyl-imidazyl-glyoxylsäure, die in Alkohol unlöslich, durch Hydrolyse aus dem Nitrat entstanden ist. Man saugt den Niederschlag in der Hitze ab und wäscht ihn auf dem Filter mit heißem, gewöhnlichem Alkohol. Er wiegt nach dem Trocknen 5.7 g. Die gesammelten Mutterlaugen dampft man im Vakuum zur Vertreibung überschüssiger Salpetersäure ein und kann aus ihnen durch ähnliche Behandlung wie aus der Hauptmenge noch 4.5 g Nitrat gewinnen, das man mit 7 ccm Wasser und 2-mal 35 ccm Alkohol kocht, wobei in genau der gleichen Weise wie bei der Hauptmenge noch 2 g reine Ketosäure gewonnen werden können. Die Ausbeute aus 12 g der Oxysäure beträgt bei nochmaliger Ausnutzung der Gesamtmutterlaugen 8.7 g, d. i. etwas über 73 % der Theorie. Die letzten Mutterlaugen enthalten in der Hauptsache noch etwas Nitrat der Ketosäure und das Nitrat der 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure, über deren Isolierung und Eigenschaften später berichtet wird.

Die Ketosäure bräunt sich leicht bei 230°, von 240° an findet langsame Zersetzung statt, bei 259° verschäumt sie zu einer voluminösen, schwarzen Masse. Für die Analyse wurde sie aus der 20-fachen Menge Wasser umkrystallisiert, wobei sie in Form kurzer Stäbchen und Nadeln herauskommt, und bei 100° getrocknet.

0.1152 g Sbst.: 0.1966 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 20.3 ccm N (26°, 765 mm).

C₆H₆O₃N₂. Ber. C 46.73, H 3.93, N 18.19.
Gef. » 46.54, » 4.07, » 17.97.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem gut löslich, in Äthyl- und Methylalkohol ist sie fast, in Äther, Essigester und Chloroform ganz unlöslich.

Mit Silbernitrat-Lösung gibt die wäßrige Lösung der Substanz einen körnigen, in Ammoniak sich leicht lösenden Niederschlag; mit überschüssigem Tollensschen Reagens entsteht ein weißer, in mäßiger Wärme löslicher Niederschlag, der beim Abkühlen wieder ausfällt. Beim Kochen der Lösung scheidet sich ein glänzender Silber Spiegel an den Wänden des Gefäßes ab; mit Kupfersulfat-Lösung entsteht ein hellblauer, auch in warmem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

Das Natriumsalz erhält man als durchsichtige, vierseitige Platten mit abgeschrägten Ecken, wenn man die Säure in 1 Mol. *n*-Natronlauge löst und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt.

In der wäßrigen Lösung der freien Säure sowohl wie in der des Nitrats entsteht durch Eisensulfat-Lösung eine hitzebeständige Violett färbung, die auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wieder verschwindet.

Das Nitrat, das beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Salpetersäure und Abkühlen der Lösung in Gestalt derber, kantiger Spieße krystallisiert, zeigt beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr bei 174° eine leichte Verschleierung; oberhalb 200° nimmt die Zersetzung zu und bei 235° quillt die Masse zu einem voluminösen schwarzen Schaum auf. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1319 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 775.8 mm).

$C_6H_7N_3O_6$. Ber. N 19.36. Gef. N 19.28.

Die Salpetersäure-Reaktion mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure tritt auffallend schwach ein; die Brucin-Reaktion ist deutlich. Beim Lösen des Nitrats in Wasser und Zusatz von Alkohol zu der warmen Lösung fällt sofort die Ketosäure aus.

Das Chlorhydrat der Säure krystallisiert aus warmer, konzentrierter Salzsäure in Gestalt 6-seitiger Platten aus: im Schmelzpunktsrohr bräunt es sich bei 235° und zersetzt sich bei 242° zu einem voluminösen, schwarzen Schaum; für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1468 g Sbst.: 19.6 ccm N (27°, 763.5 mm).

$C_6H_6O_3N_2, HCl$. Ber. N 14.71. Gef. N 14.94.

Beim Kochen mit Wasser und Alkohol findet Hydrolyse und Ausscheidung der freien Säure statt.

Zur Darstellung des Oxims löst man die Ketosäure in der etwa 7-fachen Menge Wasser, das $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat enthält und setzt 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu: beim Stehen über Nacht krystallisiert in glänzenden, dünnen Platten das Natriumsalz des Oxims aus. Es läßt sich aus warmem Wasser in Form dünner, flacher Nadeln erhalten. Bei ziemlich raschem Erhitzen im Schmelzpunktsrohr verschäumt das Salz bei etwa 210° zu einem schwarzen Schaum. Zur Abscheidung der freien Säure löst man die Natriumverbindung in der 10-fachen Menge Wasser und säuert die Lö-

sung mit Essigsäure an, wobei das Oxim ausfällt. Es wird nach längerem Stehen abgesaugt und gut gewaschen. Die Substanz ändert ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht mehr. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1335 g Sbst.: 27.9 ccm N (18°, 774 mm).

$C_6H_7O_3N_3$. Ber. N 24.85. Gef. N 24.67.

Sie sintert bei 225° und zersetzt sich bei 228° unter plötzlichem Aufbrausen. Sie ist in kochendem Wasser nur wenig löslich und krystallisiert daraus in Form von Nadeln und undeutlichen Krystalltrümmern; in Alkohol ist sie schwer, in Alkalien und Säuren leicht löslich. Zum Umkrystallisieren löst man das Oxim in wenig Ammoniak und fällt es durch Ansäuern mit Essigsäure in Form feiner Nadelchen.

Reduktion der 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glyoxylsäure.

0.6 g der Säure werden in 3.8 ccm, d. i. 1 Mol., *n*-Natronlauge und 6 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm absolutem Alkohol verdünnt. Nach leichtem Anwärmen fügte man Aluminiumamalgam hinzu, das in der üblichen Weise aus 2 g Aluminiumspänen und Sublimatlösung bereitet war; nachdem das Gemenge kurze Zeit sich selbst überlassen war, kochte man 2 Stunden auf dem Wasserbade, fügte 10 ccm Wasser hinzu und kochte abermals 2 Stunden. Nachdem vom Aluminiumhydroxyd abfiltriert worden ist, säuert man mit überschüssiger Salzsäure an und verdampft im Vakuum, trennt das salzsaure Salz der Oxyssäure durch Lösen in absolutem Alkohol von Kochsalz, dampft die Lösung im Vakuum ein und erhitzt den Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure, um etwas veresterte Säure zu verseifen. Durch Verdampfen im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus konzentrierter Salzsäure erhält man 0.4 g 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glykolsäure-Chlorhydrat vom Zersetzungspunkt 184°.

0.1329 g Sbst.: 0.1802 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$C_6H_8O_3N_2.HCl$. Ber. C 37.39, H 4.71.

Gef. » 36.98, » 4.73.

Anil des 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-formaldehyds (Formel VII).

5 g Methylimidazyl-glyoxylsäure werden mit der 8-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbade erhitzt; es findet lebhaft Gasentwicklung statt, und die Flüssigkeit färbt sich rot. Durch zeitweises Absetzen vom Wasserbade vermindert man die Heftigkeit der Reaktion. Die Säure geht in Lösung, während das Anil¹⁾ schon in der Hitze aus-

¹⁾ L. Simon, A. ch. [7] 7, 516 [1896].

krystallisiert. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, ist die Reaktion beendet, und man saugt das Anil nach mehrstündigem Kühlen mit Eis ab und wäscht es mit Benzol. Ausbeute: 83 % der Theorie. Durch Auskochen mit der 15-fachen Menge Methylalkohol und Abkühlen der Lösung reinigt man das Produkt für die Analyse.

Im Schmelzpunktsrohr zeigt die Substanz bei 210° leichte Zersetzung, bei 224° schmilzt sie zu einem schwarzbraunen Tropfen.

0.1475 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1377 g Sbst.: 26.7 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₁H₁₁N₃. Ber. C 71.30, H 5.99, N 22.71.

Gef. » 71.00, » 6.02, » 22.63.

Sie ist in warmem Wasser schwer und unter teilweiser Zersetzung löslich. Beim Erkalten krystallisiert sie in Form scharfer Krystallnadeln aus. Die wäßrige Lösung färbt Lackmuspapier blau. Aus heißem Äthylalkohol, in dem sie auch nicht leicht löslich ist, krystallisiert sie in klaren, dünnen Platten. Etwas leichter ist sie in Methylalkohol löslich, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Von verdünnter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen.

Oxydation der 5(4)-Methyl-imidazyl-4(5)-glykolsäure zu 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure (Formel VIII).

3 g Methyl-imidazyl-glykolsäure werden mit der 5-fachen Menge konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 sieben Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Lösung, die man über Nacht stehen gelassen hat, wird mit 5 ccm Wasser verdünnt und längere Zeit sehr gut mit Eis gekühlt. Man saugt die in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle sehr rasch und womöglich in der Kälte ab, da die Löslichkeit des Nitrats schon bei geringer Temperaturerhöhung der Mutterlauge stark zunimmt. Das Gewicht des trocknen Salzes beträgt 2 g. Es zersetzt sich im Schmelzpunktsrohr bei 190° explosionsartig. Für die Analyse wurde es aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1280 g Sbst.: 24.2 ccm N (17.5°, 770 mm).

C₅H₇N₃O₅. Ber. N 22.23. Gef. N 22.25.

Für die Darstellung der freien Säure löst man das Nitrat in der etwa 10-fachen Menge Wasser und versetzt mit 1 Mol. Natronlauge. Die Methyl-imidazol-carbonsäure krystallisiert in Form langer, dünner, verfilzter Nadeln aus. Für die Analyse wurde zweimal aus der etwa 25-fachen Menge Wasser umkrystallisiert und die schwach hygroskopische Substanz bei 100° im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0.1232 g Sbst.: 0.2157 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 23 ccm N (17°, 756 mm).

C₅H₆N₂O₂. Ber. C 47.59, H 4.80, N 22.23.

Gef. » 47.75, » 4.70, » 21.94.

Sie zersetzt sich im Schmelzpunktsrohr bei 223° unter starkem Aufbrausen zu einem hellbraun gefärbten Tropfen. Bei anhaltendem Erhitzen im Vakuum auf Temperaturen, die wenig über 200° liegen, sublimiert sie sehr langsam in Form von flachen Krystallnadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereint sind. Beim Erhitzen über 220° wird aus der Verbindung Kohlensäure abgespalten, und es destilliert 5(4)-Methyl-imidazol über, das im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens krystallinisch erstarrt und durch den Schmelzpunkt und durch das Oxalat vom Schmp. 206° identifiziert wurde.

In kaltem Wasser ist die Säure schwer, in heißem gut löslich; weniger löst sie sich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Aceton, fast garnicht in Äther. In Mineralsäuren und Alkalien ist sie leicht löslich.

Das Ammoniumsalz ist beim Eindampfen auf dem Wasserbade jedoch nicht beständig. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die freie Säure durch Zusatz von überschüssiger Essigsäure ausgefällt. Das Kaliumsalz, das durch Eindampfen der Säure mit der berechneten Menge Kalilauge erhalten wird, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Im Schmelzpunktsrohr erhitzt, zersetzt es sich gegen 238°.

Das Chlorhydrat der Methyl-imidazol-carbonsäure wird beim Erhitzen der freien Säure mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Es krystallisiert in Gestalt starker 4- und 6-seitiger Platten. Es ist in Wasser leicht löslich, schwerer in absolutem Alkohol, aus dem es durch Zusatz von Äther in Form glänzender Blättchen gefällt wird. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr zersetzt es sich bei 230° unter Aufbrausen. Das Phosphorwolframat wird aus der schwefelsauren Lösung der Säure durch überschüssige Phosphorwolframsäure ausgefällt. Das Salz krystallisiert aus heißem Wasser in Form kleiner, dünner, 4-seitiger Blättchen.

Zur Darstellung des Esters der Säure erhitzt man das Kaliumsalz mit etwa der doppelten Menge Äthylalkohol und 1 1/6 Mol. Jodäthyl im Einschlußrohr einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum und Versetzen des Rückstandes mit Wasser bleibt der entstandene Ester ungelöst. Er wird abgesaugt und aus warmem Wasser umkrystallisiert; er schmilzt zwischen 205° und 206° und erweist sich als identisch mit der später beschriebenen, auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

Beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat-Lösung entsteht eine gallertartige Fällung, die im überschüssigen Ammoniak leicht löslich ist.

Mit Kupfersulfat-Lösung fällt ein türkisblauer Niederschlag aus, der in viel Wasser löslich ist. Für die Analyse wurde bei 140° getrocknet.

0.1524 g Sbst.: 0.0381 g CuO.

(C₁₀H₁₀O₄N₄)Cu. Ber. Cu 20.26. Gef. Cu 19.98.

Synthese der 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure.

10 g 5(4)-Methyl-2-mercapto-imidazol-4(5)-carbonsäureäthylester, die nach Gabriel und Posner¹⁾ aus salzsaurem α -Amido-acetessigsäure-äthylester und Rhodankalium bereitet waren, werden in kleinen Portionen im Verlauf einer 1/2 Stunde in die 20-fache Menge 10-proz. Salpetersäure, die in gelindem Sieden gehalten ist, eingetragen. Nach 10 Minuten langem Aufkochen der Flüssigkeit, und nachdem man die entstandene Schwefelsäure durch Zusatz der berechneten Menge Bariumnitrat quantitativ entfernt hat, engt man im Vakuum ein und saugt das auskrystallisierte Nitrat nach kurzem Kühlen möglichst in der Kälte ab. Aus der Mutterlauge werden in der gleichen Weise noch beträchtliche Mengen der Substanz gewonnen. Die gesammelten Niederschläge werden im Vakuum über Kalk getrocknet. Ihr Gewicht beträgt 9.5 g. Zur Abscheidung des freien

5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure-äthylesters (Formel IX),

und um ihn von beigemengter Säure zu reinigen, löst man das Nitrat in der etwa 6-fachen Menge Wasser, filtriert und übersättigt mit Ammoniak. Der neue Körper wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute: 6.4 g, d. i. etwas über 77 % der Theorie.

0.1335 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 22.8 ccm N (13°, 755 mm).

C₇H₁₀N₂O₂. Ber. C 54.51, H 6.54, N 18.19.

Gef. » 54.34, » 6.58, » 18.20.

Er ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem ziemlich gut löslich, aus welchem er beim Erkalten in Form langer Stäbchen mit abgeschrägten Enden auskrystallisiert.

Aus kochendem Alkohol, von dem er etwa die 12-fache Menge zur Lösung benötigt, ist er fast ohne Verlust umkrystallisierbar. In warmem Essigester ist er gut, in Aceton schwer, in Äther sehr wenig löslich.

¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. 27, 1141 [1894].

Er schmilzt zwischen 205—206° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei Temperaturen unter 200° wieder krystallinisch erstarrt. Im Vakuum läßt er sich unter sehr geringer Zersetzung, aber starker Sublimation destillieren. Er besitzt schwach basische und sehr schwach saure Eigenschaften. Seine wäßrigen und alkoholischen Lösungen zeigen auf Lackmuspapier keine Reaktion. In Mineralsäuren und in überschüssiger Natron- oder Kalilauge ist er löslich, von verdünnter Essigsäure oder durch Ammoniak wird er jedoch nicht aufgenommen. Er gibt beim Versetzen mit Natriumcarbonat und Diazobenzolsulfosäure nur eine geringfügige Gelbfärbung, während alle anderen, in dieser Arbeit beschriebenen Imidazol-Derivate mit diesem Reagens eine kräftige, blutrote Färbung zeigen.

Das Natriumsalz wird durch Zusatz von 40-proz. Natronlauge zu einer wäßrigen Suspension des Esters gewonnen. Nach vorübergehender partieller Lösung krystallisiert das Salz (besonders beim Kühlen mit Eis) in Gestalt langer, feiner Nadeln aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr schmilzt es bei 240° nach vorhergehendem Sintern. Verreibt man das Salz mit Wasser, so findet Hydrolyse und Abscheidung des freien Esters statt.

Das Nitrat wird in Form 4-seitiger, langgestreckter Platten erhalten, wenn man den Ester in warmer 10-proz. Salpetersäure löst und die Lösung abkühlt. Das Salz ist in eiskaltem Wasser wenig, in mäßig warmem ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 167° unter starker Gasentwicklung.

0.1309 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 765 mm).

$C_7H_{11}N_3O_5$ Ber. N 19.36. Gef. N 19.51.

Mit Silbernitrat gibt es einen Niederschlag, der in der Hitze löslich, beim Erkalten in Form langer, gebogener Nadeln krystallisiert. In überschüssiger Säure ist das Silbersalz löslich, in Ammoniak unlöslich.

Das Chlorhydrat wird durch Eindampfen des Esters im Vakuum mit 1 Mol. Salzsäure als langfaserige Krystalle erhalten. Es schmilzt bei 183° unter geringer Gasentwicklung. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. In absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Äther wird es aus der alkoholischen Lösung als ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver gefällt.

Durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird der Ester verseift. Dampft man die salzsaure Lösung im Vakuum zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure und dann auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert das salzsaure Salz der 5(4)-Methyl-imidazol-4(5)-carbonsäure aus. Es zeigt den Zersetzungspunkt 234°.

0.1348 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 772 mm).

$C_5H_6N_2O_2, HCl$. Ber. N 17.24. Gef. N 17.29.

Die freie Säure wird aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit der berechneten Menge Natronlauge erhalten. Sie zersetzt sich im Schmelzpunktsrohr bei 224° und erweist sich ebenso wie das Chlor-

hydrat als völlig identisch mit der durch oxydativen Abbau aus dem Kondensationsprodukt erhaltenen Methyl-imidazol-carbonsäure. Für die Analyse wurde die etwas hygroskopische Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1302 g Subst.: 25.2 ccm N (17°, 749 mm).

$C_5H_6N_2O_2$. Ber. N 22.23. Gef. N 22.20.

Auch das Nitrat, das aus dem synthetischen Körper dargestellt wurde und sich bei 191° zersetzt, zeigt beim Mischschmelzpunkt mit dem durch Abbau erhaltenen Nitrat keine Depression.

Wenn man darauf verzichtet, den Methyl-imidazol-carbonsäure-ester zu isolieren, so kann man nach der soeben beschriebenen Oxydation des Thioimidazols, Eindampfen des Nitratgemisches und Kochen desselben mit konzentrierter Salpetersäure das Nitrat der Methyl-imidazol-carbonsäure in beinahe quantitativer Ausbeute aus dem Methyl-thioimidazol-carbonsäureester gewinnen.

Hrn. Dipl.-Ing. Christian Memmel, der mich bei dem größeren Teil der hier ausgeführten Experimente mit Eifer und Geschick unterstützt hat, sage ich für seine wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

68. H. C. Biddle: Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität von California.]

(Eingegangen am 1. Februar 1912.)

In einer Mitteilung »Über einen eigenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren nach Versuchen von Andrew Mc Millen«¹⁾ hat Rabe darauf aufmerksam gemacht, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin (Cinchonicin) beim Erhitzen mit Säuren auf 98° nicht steigt, sondern mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren fällt. In seiner Mitteilung hat Rabe scheinbar nicht bemerkt, daß dieselbe Beobachtung in einer der 42. allgemeinen Versammlung der »American Chemical Society« zu San Francisco am 15. Juli 1910 vorgelegten Mitteilung über »The Conversion of Quinine (or Cinchonine) into Quinotoxin (or Cinchotoxin)« von mir gemacht worden ist. Ein Auszug aus meiner Mitteilung findet sich in »Science«, Band 32, S. 486 (vom 7. Oktober 1910) abgedruckt. Diese Beobachtung wurde also vier Monate früher von mir bekannt gegeben, als von Rabe.

¹⁾ B. 43, 3308 [1910]. Eingegangen am 14. November 1910.

In meiner damaligen Mitteilung machte ich nicht nur auf den verschiedenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren aufmerksam, sondern auch auf eine von Rabe gar nicht bemerkte Tatsache, daß unter dem Einfluß der Säuren von kleiner Dissoziationskonstante die Umlagerung von Chinin (resp. Cinchonin) in Chinotoxin (resp. Cinchotoxin) bei niedrigen Temperaturen wie 36° stattfinden kann, eine Umlagerung, die, wie ich zu jener Zeit angab, Fälle der sogenannten »Chininvergiftung« erklären könnte. Die Frage betreffs der Priorität der Beobachtung über diese unerwartete Wirkung von Säuren auf Cinchonin und Chinin ist somit erledigt.

Da Rabe jedoch meine Arbeit völlig übersehen hat, so scheint es mir jetzt auch ratsam, einen kurzen Auszug der bedeutenderen Resultate meiner Untersuchung zu geben, um meine Rechte auf diesem Gebiete zu sichern. Besonders scheint mir dies ratsam, da die Fortsetzung der Untersuchung zu neuen Ergebnissen geführt hat, die ich bald in einer anderen Mitteilung ausführlich zu erörtern hoffe. Die Untersuchung ist zum Teil unter Mitarbeit zweier Studierender der hiesigen Universität, T. B. Kelly und O. L. Brauer, ausgeführt worden.

Die folgenden Resultate geben einen ungefähren Umriß meiner Arbeit.

1. Cinchonin und Chinin erleiden beim Erhitzen auf 95—98° in wäßriger Lösung in Gestalt ihrer Salze entweder mit oder ohne Überschuß von Säuren eine Umlagerung in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.

2. Die Geschwindigkeit der Umlagerung dieser Alkaloide steigt, wenn die Dissoziationskonstanten der angewandten Säuren sich vermindern. Das Gesetz gilt sowohl für die Wirkung von Säuren auf monosaurer Salze, z. B. das Hydrochlorid, wie auch für das freie Cinchonin.

Durch Wechseln der Natur der angewandten Säure wie auch der Konzentration der Wasserstoff-Ionen, läßt sich die Geschwindigkeit der Umlagerung in den breitesten Grenzen variieren. Zum Beispiel: bei Anwendung eines Überschusses von Säuren wie Salzsäure, kann die Geschwindigkeit der Umlagerung sich so vermindern, daß kein Cinchotoxin (resp. Chinotoxin) zu finden ist, auch nach Erhitzen während 48 Stunden bei 95—98° nicht; andererseits erfährt beim Erhitzen mit Säuren wie Essigsäure und Propionsäure, die Geschwindigkeit der Umlagerung eine solche Erhöhung, daß in demselben Zeitraum fast eine quantitative Umlagerung stattfinden kann.

3. Die Salze dieser Alkaloide erfahren eine ähnliche Umlagerung bei 36°, und der einzige bei der niedrigeren Temperatur bemerkbare

Unterschied ist die Verminderung der Umlagerungsgeschwindigkeit. Zum Beispiel: mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure usw., ist die Umlagerung in einem Zeitraum von 48 Stunden zu gering, um bemerkt zu werden; andererseits findet mit Säuren wie Essigsäure, Propionsäure usw. in demselben Zeitraum unter günstigen Umständen eine Umlagerung von fast 2 % statt.

4. Im Sonnenlicht bei gewöhnlichen Temperaturen, erleiden die Salzlösungen von Cinchonin und Chinin Veränderungen ähnlich denen, die bei höheren Temperaturen stattfinden. In diesem Falle, wie in den vorigen, bilden das Cinchotoxin und Chinotoxin viel Harz, das die Lösung tief braun färbt.

5. Die Umstände, unter welchen Cinchotoxin und Chinotoxin sich darstellen lassen, ermöglichen sicher die Bildung dieser giftigen Substanzen im menschlichen Körper, während der Verwendung von Cinchonin und Chinin als Heilmittel, und sie gestatten somit eine verständliche Begründung der Fälle der sogenannten »Chininvergiftung«.

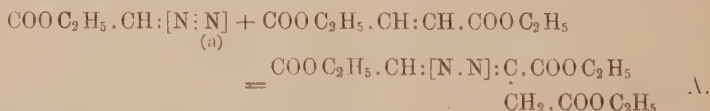
69. Carl Bülow: Über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners. Eine Erwiderung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 31. Januar 1912.)

Ed. Buchners Anschauungen und Gleichungen über die Bildung der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren aus Diazocessigester und Mono- und Dicarbonsäureestern der Äthylenreihe, blieben über 20 Jahre lang unangefochten, bis sie durch meine neue Theorie des wirklichen Reaktionsverlaufes von Grund aus abgeändert und in vollen Einklang gebracht worden sind mit den charakteristischen Eigenschaften des Endkörpers¹⁾.

Unter Zugrundelegung der Angeli²⁾-Thieleschen³⁾ Formel für den Diazoessigester, die seinen Reaktionen den präzisesten Ausdruck verleiht, formuliere ich die Wechselwirkung zwischen ihm und Fumarsäureester folgendermaßen:



Diese Gleichung trägt der Azinbildung und deren Eigentümlichkeiten nach jeder Richtung hin Rechnung und steht mit allen bekannten Umwand-

¹⁾ B. 44, 3710 [1911]. ²⁾ Ang. Angeli, R. A. L. 16, II, 790 [1907].

³⁾ Thiele, B. **44**, 2522, 3336 [1911].

lungen des Diazoessigesters in vollem Einklange. Der stabilen Ruhelage des letzteren entspricht die reaktiv-labile Form: $\text{COO C}_2\text{H}_5\text{.CH:[N.N]}$, woraus mit Notwendigkeit folgt, daß — falls sich der Ester überhaupt mit Fumarsäure vereinigt — dann dies geschehen kann im Sinne der obigen Gleichung, d. h. durch Aufhebung ihrer doppelten Bindung und Verschiebung des einen Methinwasserstoffes zum benachbarten Kohlenstoffatom¹⁾. Anderenfalls müßte man annehmen, daß dem Kondensationsprodukt die Formel



zukomme.

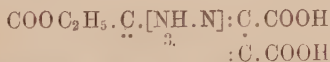
Ich halte diese, weil sie die Bildung der Trimethylderivate ohne jeglichen Zwang erklärt²⁾, in Konkurrenz mit jener anderen, aus später noch zu erörternden Gründen für gleichberechtigt.

Demgegenüber erklärt Buchner den Verlauf der Reaktion im Sinne der B. 44, 3712 [1911] formulierten Gleichung. Dafür spricht nach seiner Ansicht vor allem »die von mir nicht erwähnte Analogie³⁾« mit der Bildung von Pyrazolderivaten aus Diazoessigester und Acetylen-dicarbonsäureester. Das ist mit voller Absicht geschehen; denn die genannte Reaktion hat in rein chemisch-systematischem Sinne mit der obigen nichts zu tun. Die Acetylen-dicarbonsäure muß — in diesem Falle — ganz anders reagieren, als der Fumarester, da ihre mittleren Kohlenstoffatome keinen Wasserstoff tragen. Sie liefert deshalb mit aller Sicherheit Pyrazol-tricarbonsäure, wie man durch Abbau erweisen kann.

Der erste Teil der Reaktion verläuft hier mut. mut. allerdings genau wie dort: Die labil-reaktive Form des Diazoessigesters lagert sich intermediär an das Acetylderivat an:



Wenn daraus überhaupt ein fünfgliedriger Ring entstehen soll, dann kann das nur geschehen, wenn das Methinwasserstoffatom, ganz wie im vorhergehenden Falle, an das benachbarte, doppelt gebundene Kettenglied wandert, unter Aufhebung der doppelten Bindung, um die sekundäre, noch reaktivere Form



zu bilden. Sie muß endlich, mit chemischer Notwendigkeit, zur stabilen Ruhelage:



dem Pyrazol-tricarbonsäureester, führen.

¹⁾ Siehe Buchner, l. c. S. 119, letzter Absatz.

²⁾ C. Bülow, l. c. S. 3714; E. Buchner, l. c. S. 119.

³⁾ B. 44, 118 [1911].

Gehen wir den umgekehrten Weg von 4 über 3 nach 2 zurück und sättigen dort die reaktiven Valenzen des Kohlenstoffes durch jene beiden Wasserstoffatome, welche als Plus in dem Fumarsäureester vorhanden sind, so kommen wir zur Formel der »Pyrazolin-carbonsäuren« Buchners. Sie stellen das stabile Endprodukt der Reaktionswirkung dar, während das Acetylderivat, mit seiner dreifachen Bindung, noch die letzten Phasen durchlaufen mußte, um zur Ruhe zu gelangen.

Nach alledem ist es geradezu selbstverständlich, daß sich Pyrazol-tricarbonsäureester durch reine Reduktion nicht in die entsprechenden, an sich doch so wohl charakterisierten »Pyrazolin-carbonsäureester« überführen lassen. Das ist auch Buchner, trotz seines experimentellen Geschickes, nicht gelungen. Deswegen ist dieser negative Befund von so besonderer Bedeutung für die Behauptung: Beide Reihen von Verbindungen haben keine, gar keine innere Verwandtschaft, auch wenn es gelang, die »Azine«, meinem Schema gemäß¹⁾, durch Oxydation in die Pyrazole überzuführen. Mittels Brom hat Emil Fischer schon früher eine Reihe solcher Schlüsse heteroglieriger Ketten zu Heteroringen durchgeführt. Ihre Erklärung ist einfach und ungewungen.

Ad 2 (B. 45, 118 [1912]). Wenn es sich um die Bildungsmöglichkeit von Ringen mit so enormer innerer Beständigkeit — der Ruhelage des Moleküls entsprechend — handelt, wie um die Bildung des Pyrazolringes, dann hängt das nicht an einem einzigen Oxydationsmittel — das allerdings eine bevorzugte Wirkung ausüben kann —, dann sind dazu auch andere Wege geeignet, wie E. Buchner bewiesen hat.

Ad 3 (B. 45, 118 [1912]). Mit E. Buchner stimme ich, wie jeder Chemiker, natürlich insofern völlig überein, als ohne allen Zweifel eine wesentliche Differenz besteht in der Beständigkeit zwischen Pyrazol- und seinen Dihydroderivaten, und zwar zuungunsten der letzteren. Was indessen — für unseren Fall — mit dieser Tatsache nicht in Einklang gebracht werden kann, ist Folgendes: Enthalten Körper, die ganz unzweifelhaft zur Pyrazolinreihe gehören, keine Carboxylgruppen, so destillieren sie fast unzersetzt. Wenn die Buchnerschen Präparate gleichfalls unzweifelhafte, wirkliche Pyrazolinderivate wären, dann müßte die Einfuhr der Carbäthoxyl-Gruppen einen ganz besonders lockenden Einfluß auf das so beladene Ringgefüge ausgeübt haben; denn sie charakterisieren sich ja geradezu durch die glatte Stickstoffabspaltung beim Erhitzen für sich. Das steht mit allen Erfahrungen im Widerspruch und zwingt uns also gleichfalls zu dem Schlusse: E. Buchners »Pyrazolin-carbonsäuren« können die ihnen zugeschriebene Konstitution nicht besitzen.

Ad 4 (B. 45, 118—119 [1912]). Zimtsäureester und Diazoessigester sollen den »Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester« geben. Dieser läßt sich, nach E. Buchner, durch weitere Reduktion, d. h. durch Anlagerung von noch zwei Wasserstoffatomen, in einen Phenyl-tetrahydropyrazol-»Pyrazolidin«-dicarbonsäureester umwandeln. Es siedet unzersetzt (!) bei 280° und liefert

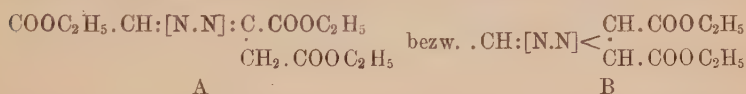
¹⁾ B. 44, 3716 [1911].

bei der Verseifung (!) die entsprechende »Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure« vom Schmp. 227°, welche in alkalischer Lösung von Permanganat (!) nur ganz allmählich angegriffen wird.

Nun ist allbekannt, daß wahre Pyrazolidine, dem tetrahydrierten Ringe entsprechend, so besonders unbeständige Körper sind, daß sie sogar durch den Luftsauerstoff zu den Pyrazolinen zurückoxydiert werden. Also hier wie oben die volle Unstimmigkeit mit Bekanntem. Während bei den an sich relativ beständigen Pyrazolinderivaten der Eintritt von Carbäthoxylgruppen den »Ring« der Buchnerschen Körper lockert, soll er ihn bei den tatsächlich weit unbeständigeren Pyrazolidinen festigen; denn der obige Ester siedet ja »unzersetzt« bei 280°, während seine Muttersubstanz unter gleichen Experimentalbedingungen ihren Stickstoff abgibt. Das sind Widersprüche, die mit der Buchnerschen Formulierung in keinen Einklang zu bringen sind.

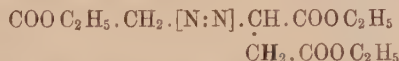
Eine noch weitere Hydrierung der Verbindung findet nach Buchners Erfahrungen nicht statt, »was bei einem nicht ringförmig aufgebauten Derivat des Hydrazins zu erwarten wäre.«

Betrachten wir von modernem, theoretischem Standpunkte aus meine neue Formel des Einwirkungsproduktes von Diazoessigester auf Fumarester:



so findet sich darin ein konjugiertes System benachbarter Doppelbindungen, welches, nach den leitenden Grundsätzen Thieles¹⁾, bei der alkalischen Reduktion nicht, wie man erwarten sollte, vier Wasserstoffatome aufnimmt, sondern stets nur zwei, indem sich eine neue Doppelbindung zwischen den mittleren Atomen bildet.

D. h. auf unseren Fall übertragen: die gegen Reduktionsmittel labile Form der konjugierten Bindung $\text{R}.\text{CH}:[\text{N}.\text{N}]:\text{R}_1\text{H}_2$ geht unter den obwaltenden Umständen in das stabile, nicht weiter reduzierbare



über. Was Buchner als Gegenbeweis zu erbringen gedachte, wird zum vollen Beweise für meine Theorie.

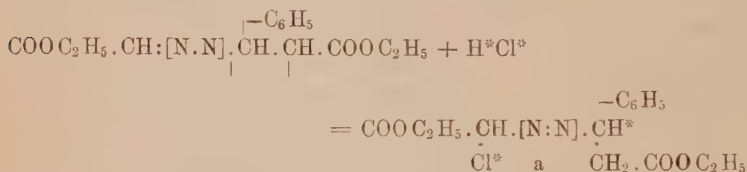
Und ganz so geht es mit seiner zweiten, weit schärfer formulierten Behauptung²⁾.

Es besteht die Tatsache, daß das in seinen Reaktionen beständigere Kondensationsprodukt aus Diazoessigester und Zimtsäureester gewonnene Präparat, der »Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäureester« beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure »unter Abspaltung der Carbäthoxyle mit 74% Ausbeute, also fast glatt krystallisiertes Phenyl-pyrazolin-chlor-

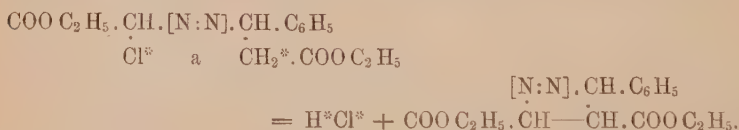
¹⁾ A. 306, 95.

²⁾ B. 45, 120 [1912].

hydrat liefert, aus dem die Base als teilweise ohne Zersetzung flüchtiges Öl abgeschieden wurde«. ...An der Bildung des genannten heterocyclischen Körpers ist nicht zu zweifeln. Wenn Buchner aber dazu bemerkt: »Es ist ganz unbegreiflich, wie Bülow diese **experimentelle Widerlegung** seiner Theorie übersehen konnte« und daran eine persönliche Bemerkung (S. 121) knüpft, die besser unterblieben wäre, so muß ich doch gestehen, daß der Fall genau im umgekehrten Sinne liegt: Sowie das konjugierte System $R.CH:[N:N]:C(R_1)(R_2)$, wie oben auseinander gesetzt worden ist, nur ein einziges Molekül Wasserstoff aufnimmt, so addiert das relativ beständige Präparat bei der Behandlung mit siedender, konzentrierter Salzsäure nur einmal die Elemente des Chlorwasserstoffes, und zwar wiederum an den Enden des konjugierten Systems, der Gleichung:



gemäß. Das intermediär gebildete labile Produkt a mit mittlerer Doppelbindung, spaltet dann selbstredend unter dem Einfluß des energisch wirkenden Kondensationsmittels wieder H^*Cl^* ab:



Pyrazolin-dicarbonsäureester gebend. Aus ihm wird endlich — als abschließendes Endprodukt des ganzen Reaktionsverlaufes — das beständige Chlorhydrat der Phenyl-pyrazolinbase selbst.

Die Buchnersche Erklärung, wonach die ganze Umsetzung nichts weiter darstellt, als eine Abspaltung der Carbäthoxylgruppe aus dem vorgebildeten Ringe, scheitert außerdem an dem immer aufs neue in Erscheinung tretenden Widerspruch zwischen der Unbeständigkeit der sogenannten Carbonsäureester des Pyrazolins und der veritablen Beständigkeit derjenigen Substanzen, die ihnen zugrunde liegen müßten. Das alles konnte man vielleicht vor 20 Jahren ohne Anstand übersehen, heute aber ist eine Annahme, wie Buchner sie zu vertreten sich bemüht, in dem Momente hinfällig geworden, wo eine plausible Erklärung, die mit den bekannten Reaktionen und ihren besonderen Erscheinungen in voller Harmonie steht, an ihre Stelle treten kann.

Ich wende mich nun zu jenen Punkten, die Buchner anführt, um die Gründe, welche mich »zur Aufstellung der neuen Ansicht veranlaßt haben«¹⁾, zu widerlegen.

¹⁾ B. 45, 119 [1912].

Ich behaupte: Die Abspaltung des gesamten Stickstoffs aus heterocyclischen, fünfgliedrigen, dihydrierten Ringen mit zwei benachbarten N-Atomen — denn um solche Körper handelt es sich doch in allererster Linie bei der Erörterung über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren — »steht ohne Beispiel da«. Und weiter: Weil wir aber seit langem wissen, daß die Aldazine, wie Benzal-azin und andere ähnliche Verbindungen, beim Erhitzen für sich Stickstoff — zum Teil in quantitativer Menge — abspalten, so sind, in logischer Folge dieser beiden Sätze, Buchners Körper als zur letzten Klasse gehörende Verbindungen anzusehen, unter der unerläßlichen Bedingung, daß Bildungsweise, Eigenschaften und Reaktionen der in Frage stehenden Substanzen mit dieser Neuformulierung ohne jeden Zwang zu vereinigen sind, und die alte Formel in Widerspruch zu den herrschenden Erfahrungssätzen steht.

Buchner »sieht die Analogie gleichfalls im Verhalten des Benzal-azins« und folgert zur Begründung seiner Anschauung:

»Im letzteren Falle handelt es sich allerdings nur um die Zerreißung »einer offenen Kette, im anderen um den Zerfall eines Ringes«, der als dihydriertes Produkt keine benzolähnliche Festigkeit besitzt, sondern in der Beständigkeit eher den Fettkörpern ähnelt.

Diese Anschauung hält der Betrachtung nicht stand, denn 1. formuliert E. Buchner aus experimentellen Ergebnissen die Muttersub-



stanz durchweg als $\text{CH}-\text{N}$. In ihr sind die Stickstoffatome nicht wie

in den Azinen gebunden und werden deshalb auch kaum dieselbe charakteristische Eigenschaft wie die letzteren besitzen. Besonderen Wert lege ich diesem Beweise für sich allein nicht bei.

Und 2. sind ja — worauf bereits eingehend hingewiesen werden mußte — die dihydrierten, nicht carboxylierten Pyrazole relativ beständige Körper, wenschon auch sie »keine benzolähnliche Festigkeit« besitzen können. Beides zusammengenommen aber ist in seiner logischen Konsequenz eine wertvolle Stütze für die Formulierung der Diazoessigester-Kondensation im Bülow'schen Sinne.

70. M. Nierenstein:

Über die Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin.

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich über die Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak berichtet. Das seinerzeit am 2. April 1906 analysierte Präparat gab C 48.76,

¹⁾ B. 43, 1688 [1910].

H 5.41, während Gallamid $C_7H_7O_4N$ C 49.70, H 4.17 verlangt. Zwei neue Präparate gaben: 0.1726 g Subst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1922 g Subst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0862 g H_2O , was C 48.95, 48.11, H 4.84, 4.98 entspricht. Obwohl ich aus verschiedenen, später zu publizierenden Gründen von der Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin überzeugt bin, so möchte ich einstweilen sein Entstehen als zweifelhaft betrachten und auf meinen Irrtum der seinerzeit angenommenen theoretischen Zusammensetzung C 49.00, H 5.26 hinweisen.

Bristol, Biochemisches Universitätslaboratorium.

Sitzung vom 26. Februar 1912.

Vorsitzender Hr. W. Will, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende das auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. A. Wohl (Danzig-Langfuhr).

Hierauf teilt der Vorsitzende mit, daß der derzeitige Präsident der Gesellschaft, Hr. C. Liebermann, am 23. Februar seinen 70. Geburtstag feierte. Der Vorstand hat ihm aus diesem Anlaß die Glückwünsche der Gesellschaft übermittelt und eine von Hrn. W. Will verfaßte Adresse überreicht, die folgenden Wortlaut hat:

Hochverehrter Herr Jubilar!

Unter den zahlreichen Festgrüßen, die Ihnen heute von nah und fern entgegengebracht werden, darf der Glückwunsch der Deutschen Chemischen Gesellschaft nicht fehlen. Wir grüßen in Ihnen, dem Siebzigjährigen, unseren verehrten Präsidenten, der mit bewährter Umsicht die Geschicke unserer Gesellschaft leitet. Von Anbeginn unserer Vereinigung angehörend, haben Sie seit 42 Jahren im Vorstande als Ausschußmitglied, Vizepräsident oder Präsident in eifriger Sorge für den Erfolg unserer Arbeiten stets in erster Reihe gestanden. Wir gedenken der wachsamen Kritik, mit der Sie lange Jahre als Schriftführer, als Mitglied der Publikationskommission für einen dem wachsenden Strom des Wissens gerecht bleibenden würdigen Ausbau unserer literarischen Unternehmungen gewirkt haben. Ihr sachkundiger Rat hat reichen Anteil an der gesunden Entwicklung dieser für die gesamte chemische Forschung so hervorragend wichtigen Aufgabe.

Mit uns grüßt heute in dankbarer Verehrung eine große Zahl von Schülern den ausgezeichneten Lehrer, der in steter Pflichttreue und vorbildlicher Gründlichkeit der Arbeit, in selbstloser, aufopfernder Hingabe an sein Lehramt hohe Verdienste um die Förderung unserer chemischen Jugend erworben hat. Wie mancher hervorragende Fachgenosse rühmt sich seiner Ausbildung unter Ihrer Leitung, und was Sie während langer Jahrzehnte als Direktor des organisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule durch Verbreitung tüchtigen Wissens auf dem Gebiete der organischen Chemie für die

Entwicklung unserer Industrie geleistet haben, kann nicht hoch genug eingeschätzt werden.

Wir huldigen in aufrichtiger Bewunderung dem schaffensfrohen Forscher, der, ein Meister des Experiments, trotz lastender Amtspflicht Kraft und Zeit fand, reiche Ernte neuer Erkenntnis zu sammeln. Mit Ihrem Freunde Graebe haben Sie das Alizarin aus dem Anthrazen aufgebaut und so als erster die Synthese eines Farbstoffs durchgeführt, den man bis dahin nur als Erzeugnis des im Laboratorium der Zelle geheimnisvoll schaffenden Pflanzenlebens kannte. Groß ist die wissenschaftliche Bedeutung dieser Arbeit, glänzend der industrielle Erfolg, noch höher anzuschlagen die bahnbrechende Anregung, die sie der Farbstoffindustrie bot.

In einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen haben Sie das Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe ausgebaut, der alte Cochenillefarbstoff, das Coerulignon, die Farbstoffe der Rosanilin- und Indigo-Gruppe waren Gegenstand Ihrer Forschung. Die Kenntnis der chemischen Eigenart der Beizenfarbstoffe, die Technik des Färbers hat durch Sie wesentliche Bereicherung gefunden. Muster feinsten Experimentalarbeiten sind Ihre Untersuchungen über die merkwürdigen Isomeren in der Zimtsäurereihe. Zu Hunderten schmücken Ihre die mannigfaltigsten Gebiete der organischen Chemie behandelnden Mitteilungen unsere Berichte, keine ohne wertvolle neue Erkenntnis. Die Tatsache, daß diese Abhandlungen auch den jüngsten Jahrgängen nicht fehlen, gibt Zeugnis, daß trotz der Zahl der Jahre das Feuer rastlosen Strebens in Ihnen nicht erkaltet.

Heute auf diese reich gesegnete Lebensarbeit zurückschauend, freuen wir uns, Sie in voller Frische und Tatkraft unter uns zu sehen, und von Herzen wünschen wir, hochverehrter Herr Jubilar, daß Ihnen noch lange Jahre gleicher Schaffensfreudigkeit beschieden sein mögen.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

W. Will,

Vizepräsident.

A. Bannow,
Schriftführer.

F. Mylius,
Schriftführer.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 10. Februar 1912.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Sand, Prof. Dr. J., Garmisch; Hönigsberger, Dr. F., Berlin;
Bäuerle, Dr. E., Paris; Caspari, Dr. P., Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Oelschlägel, Direktor Dr., Am- mendorf;	Lettermann, Dr. A., Elberfeld;
Grünebaum, O., München;	König, Privatdozent Dr.-Ing. W., Dresden-A.;
Bryk, Dr. E., Höchst a. M.;	Wuorinen, Dipl.-Ing. S., Char- lottenburg;
Clarke, H. Th., Berlin;	Jaenicke, Joh., Charlottenburg;
Gerlach, Dr. phil., Berlin;	Briggs, Dr. S. H. C., Cleckheaton, England;
Heinrich, Friedr., Erlangen;	Paneth, Dr. Fritz, Wien I.
Starke, Martin, Erlangen;	
Parobek, Direktor A., Trenton, N. J., U. S. A.;	

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Bygdén, Artur, Experimentalfaltet, Schweden, Agrikultur- chemische landwirtschaftliche Akademie (durch F. Sachs und H. Jost);	
Bjelouss, Dr. E., München, Bayerstr. 27 (durch R. Pschorr und F. Sachs);	
Jeroch, Dr. W., Schlachtensee, Friedrich-Wilhelm-Str. 27 (durch O. Ruff und B. Mylo);	
Bierling, E., Halle a. S., Gr. Wallstr. 39	} (durch D. Vorländer und H. Schulze);
Hellthaler, Th., Halle a. S., Kellnerstr. 10a	
Bhattacharyya, Abin, Halle a. S., Frie- drichstr. 7	
Zwingenberger, Dr. Otto K., Perth Amboy, N. J., U. S. A. (durch H. Foersterling und H. Jost);	
Türk, Dr. O. W., Berlin W., Kantstr. 26 (durch E. Fried- mann und A. Rosenheim);	
Reich, Dr. S., Genf, rue de l'Aubèpine 19	} (durch A. Pietet u. Fr. Reverdin);
L. Kreitmann, Genf, 6 rue de l'Athénée	
Banco, Rob., Veitsch, Steiermark, Magnesitwerke (durch E. Donath und R. Jeller);	
Stalman, Dr. G., Düsseldorf-Heerd, Rheinische Campher- Fabrik, G. m. b. H. (durch J. Schmitz und B. Lepsius).	

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und ver-
wandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Lie-
big und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur.
Für 1905—1908 Heft 38—39. Für 1909 Heft 7. Für 1910 Heft 1.
Braunschweig 1912.

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. 149/150. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim † und F. Peters. Heidelberg 1912.
2090. Weyl, Th., Handbuch der Hygiene. III. Band, 2. Abteilung. Gebrauchsgegenstände. Leipzig 1912.
2091. Whymper, R., Cocoa and Chocolate. Their Chemistry and Manufacture. London 1912.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Hans Pringsheim: Über den fermentativen Abbau der Cellulose.
— Vorgetragen vom Verfasser.
2. A. Binz und K. Schädel: Theorie der Indigoküpe. — Vorge-
tragen von Hrn. A. Binz.
3. Alfred Wohl: Die Zustandsgleichung. — Vorgetr. vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
W. Will.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

Auszug aus dem
Protokoll der Vorstandssitzung
vom 10. Februar 1912.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, A. Bannow, E. Fischer, S. Gabriel, K. A. Hofmann, L. Knorr, B. Lepsius, W. Marckwald, C. A. v. Martius, F. Mylius, W. Nernst, F. Oppenheim, R. Pschorr, H. Wichelhaus, W. Will. sowie während Nr. 23 der Revisor Hr. E. Sauer; ferner der Leiter der Abteilung für chemische Sammeliteratur Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

Auszug aus Nr. 22. Der Schatzmeister legt die Bilanz der Deutschen Chemischen Gesellschaft pr. 31. Dezember 1911, sowie den Etat für 1912 vor.

Auszug aus Nr. 23. Im Namen der Revisoren berichtet Hr. E. Sauer über den ordnungsmäßigen Befund der Bücher und der Kasse.

Hierauf genehmigt und vollzieht der Vorstand die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und richtig befundene Jahresrechnung; desgleichen wird der Etat für 1912 genehmigt.

24. Als Termin für die diesjährige ordentliche Generalversammlung wird Montag, der 22. April, bestimmt.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

Mitteilungen.

71. Richard Anschütz: Über Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzol-Theorie.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Bei Studien über den Einfluß Kekulé's auf die Entwicklung unserer graphischen chemischen Formeln und Atommodelle fiel mir eine Anmerkung auf in Kekulé's berühmter Abhandlung: »Sur la constitution des substances aromatiques«, die Wurtz der Société chimique de Paris am 27. Januar 1865 vorlegte. In dieser Anmerkung weist er auf die Tafel graphischer Formeln am Ende seiner Abhandlung hin und sagt dann¹⁾:

»Je conserve la forme que j'avais adoptée en 1859 en exprimant pour la première fois mes vues sur la constitution atomique des molécules. Cette forme est d'ailleurs presque identique avec celle dont M. Wurtz s'est servi dans ses belles leçons de philosophie chimique. Elle me paraît préférable aux modifications proposées par M. M. Loschmidt et Crum-Brown.«

Ohne Schwierigkeit fand ich die graphischen Formeln von Wurtz²⁾ und Crum Brown³⁾. Dagegen wollte es mir zunächst nicht gelingen, etwas über Loschmidts graphische Formeln zu erfahren.

In Liebigs Jahresbericht 1861 ermittelte ich folgende, unzweifelhaft von Hermann Kopp verfaßte Stelle⁴⁾, die mir zum wenigsten Auskunft gab, wo oder besser gesagt, was ich zu suchen hatte:

»J. Loschmidt⁵⁾ hat Constitutions-Formeln der organischen Verbindungen — zur Verdeutlichung, wie die die Verbindung zusammensetzenden elementaren Atome als in Einer Ebene geordnet zu denken seien — in graphischer Darstellung gegeben, und die Gründe, welche Ihm für Seine Anschauungsweise sprechen, erörtert.«

Es handelte sich also offenbar um eine in Wien 1861 erschienene Broschüre von Joseph Loschmidt, dem am 8. Juli 1895 in Wien

¹⁾ Bl. [2] 3, 100.

²⁾ »Leçons de philosophie chimique« par Adolphe Wurtz, Paris 1864, S. 133 u. a. m.

³⁾ »On the Theory of Isomeric Compounds« by Dr. A. Crum-Brown. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXIII. Part. III, 1864, S. 707—719.

⁴⁾ Liebigs Jahresbericht für 1861, S. 335.

⁵⁾ Chemische Studien; Wien 1861.

verstorbenen verdienstvollen Physiker. Diese Vermutung wurde durch Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften bestätigt. Unter den Band III S. 835 aufgeführten Schriften von Joseph Loschmidt steht an erster Stelle: »Chemische Studien, 54 p., 8°. Wien, 1861«.

Kekulé's Bibliothek enthielt die Broschüre nicht, ebenso wenig konnte ich sie in einer Universitätsbibliothek auftreiben. Ich hatte schon die Hoffnung aufgegeben, als mir das Wiener Antiquariat Franz Deuticke ein Exemplar der seltenen Schrift verschaffte.

Ich sah dem Inhalt des Büchleins, offen gestanden, ohne besondere Erwartungen entgegen. Es enthält zwei Aufsätze von sehr verschiedenem Umfange, die zwei vollständig verschiedene Gegenstände behandeln:

»A. Constitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung«. S. 1—47.

»B. Das Mariottesche Gesetz«. S. 48—53.

Je mehr ich mich jedoch in die erste Abhandlung vertiefte, um so mehr wuchs mein Interesse und meine Bewunderung. Denn in ihrem letzten Drittel sprach Loschmidt vier Jahre vor Kekulé Ansichten über die Konstitution der aromatischen Substanzen aus, die in einer verbreiteten chemischen Zeitschrift veröffentlicht, sicher allgemeines Aufsehen erregt und zur Entwicklung der aromatischen Chemie wesentlich beigetragen hätten. Allein auch davon ganz abgesehen, leitete Loschmidt seine graphischen Formeln auf Grund von Vorstellungen über den Bau der Moleküle ab, die mir auch heute noch alle Beachtung zu verdienen scheinen. Stammen sie doch von dem Gelehrten, dem wir die erste Berechnung der Größe der Gasmoleküle verdanken. Von seines Freundes J. Loschmidt physikalischen Arbeiten aber sagt Boltzmann¹⁾, der die »Chemischen Studien« nicht gekannt zu haben scheint, »sie bilden eine mächtige Ecksäule, weithin sichtbar, solange es eine Naturwissenschaft geben wird.« Wie ich zeigen werde, verdienen Loschmidts »Chemische Studien« ebenfalls der Vergessenheit auf immer entrissen zu werden.

Loschmidt veranschaulicht seine Konstitutionsbetrachtungen durch

368! graphische Formeln,

die sich über das ganze Gebiet der organischen Chemie erstrecken, auf sieben je 60 cm langen und 23 cm hohen Tafeln;

121! sind Formeln aromatischer Substanzen.

¹⁾ »Populäre Schriften« von Dr. Ludwig Boltzmann, Leipzig 1905. »Zur Erinnerung an Josef Loschmidt«, S. 228—252.

Von dem reichen Inhalt der Schrift gibt die Einteilung des Stoffes einen ungefähren Begriff: Das erste Kapitel ist ohne Überschrift, ich nenne es »Einleitung« und lasse dann die Überschriften der Kapitel mit dem Seitenumfang folgen:

Einleitung	S. 1— 5	»Cyansäure«	S. 28
»Pollenz«	» 5— 8	»Stickstoffoxyde«	» 28—29
»Isomerie«	» 8—11	»Kern C_6^{VI} Phenyl-Reihe«	» 30—31
»Kern C_2^{III} Vinyl-Reihe«	» 11—13	»Kern C_7^{VIII} Benzyl-Reihe«	» 31—33
»Kern C_3^{VIII} Propyl-Reihe«	» 13	»Abkömmlinge des Bitter-	
»Kern C_3^{VI} Propylen- und		mandelöles«	» 33—34
Allyl-Reihe«	» 13—15	»Anilin«	» 34—36
»Zucker«	» 15—17	»Phenylharnstoffe«	» 36—38
»Mehrbasische Säuren«	» 17—18	»Indigo«	» 39—40
»Stickstoff. Ammoniak«	» 19—21	»Harnsäure«	» 40—43
»Amidverbindungen«	» 21—24	»Schwefel«	» 43—45
»Imidverbindungen«	» 24—25	»Unterschwefelsäure«	» 45—47
»Nitrile«	» 25—26	»Derivate der Sulfophenyl-	
»Cyan«	» 26—27	säure«	» 47

Der ganze Aufbau von Loschmidts Schrift ist, wie man sieht, scharf gegliedert. Er schmiedet sich für eine Reihe von Begriffen eigenartige Ausdrücke zurecht, deren in den ersten Abschnitten gegebene Ableitung man kennen muß, um die späteren Abschnitte zu verstehen. Bei der Lektüre von Loschmidts »Chemische Studien« muß man sich stets vor Augen halten, daß Loschmidt außer den bis 1860 erschienenen Abhandlungen Kekulés auch die drei ersten Lieferungen von Kekulés Lehrbuch der organischen Chemie zur Verfügung standen, Schriften, die er sicher gekannt hat, wenn er sie auch nicht besonders erwähnt, und auf denen er augenscheinlich aufbaut. Allein schon bei den Betrachtungen über kohlenstoffreichere bzw. wasserstoffärmere Verbindungen geht Loschmidt seinen eigenen Weg, und durchaus eigenartig ist die von ihm erwogene Möglichkeit einer ringförmigen Bindung der drei Kohlenstoffatome des Allylkernes, eine Ansicht, die er dann bei seinen Betrachtungen über den Bau des Benzolkernes verwertet.

Im Nachfolgenden stelle ich mit Loschmidts eigenen Worten das zusammen, was mir zum Verständnis seiner Formulierung der aromatischen Substanzen notwendig erscheint. Jedem Zitat füge ich die Seitenzahl hinzu. Die in den Text von mir eingeschalteten graphischen Formeln sind Loschmidts Tafeln entnommen, in fast denselben Maßen gezeichnet und mit denselben Nummern wie dort versehen.

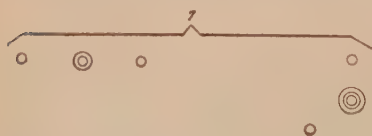
»Constitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung«¹⁾.

»Die Chemie hat nach Liebig's Vorgange die Annahme acceptirt, daß das Volumen des Materiellen, selbst in einem festen oder flüssigen Körper, verschwindend klein sei gegen die leeren Zwischenräume, welche die kleinsten Teile der Materie von einander trennen, und daß daher dieselben — die Atome — nur *per distans* durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte auf einander wirken.«

»Halten wir diese Supposition fest, und bedenken wir, daß das Atom eines einfachen Körpers nach allen Seiten gleiche Kräfte besitzt, so werden wir uns dasselbe als den Mittelpunkt einer Kugel vorstellen, deren Volumen, mit Ausnahme eines verschwindend kleinen Teiles im Centrum, bloß die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstoßungskräfte des Atoms bezeichnet.«

»Ist nun auch strenge genommen, die Actionssphäre eines Atoms von unbegrenzter Ausdehnung, so gebietet doch die Erfahrung anzunehmen, daß die genannten Kräfte mit wachsender Entfernung in einem äußerst rapiden Verhältnisse abnehmen. Bei dieser Annahme ist es erlaubt, der Actionssphäre eines Atomes eine Begränzung von mäßigem Durchmesser zu geben; man erhält so eigentlich die Sphäre der sensiblen Wirkung des umschriebenen Atoms.«

»Gerathen zwei Atome nahe aneinander, so werden sie sich im Allgemeinen zuerst anziehen, dann bei größerer Annäherung wieder abstoßen, und schließlich in einer bestimmten Distanz, wo sich eben die Anziehungs- und Abstoßungskräfte das Gleichgewicht halten, von einander verharren, oder vielmehr hier um die Gleichgewichtslage oscilliren. Denkt man sich dagegen das eine der beiden Atome statt mit dem zweiten mit einem dritten von anderer Substanz zusammen treffend, so wird zwar der Vorgang derselbe sein, aber der Abstand beider Atome in der Gleichgewichtslage im Allgemeinen ein von dem ersteren verschiedener sein müssen. Stellen wir uns nunmehr die Aufgabe den eben beschriebenen Hergang durch eine Zeichnung zu

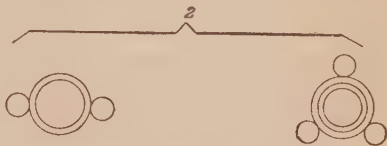


veranschaulichen, so werden wir naturgemäß die Atome durch Punkte oder äußerst kleine Kreise bezeichnen, welche in jeder einzelnen Verbindung eine bestimmte Distanz und eine bestimmte Lage

zu einander behaupten; z. B. H_2O und NH_3 Schema 1.« (S. 1.)

¹⁾ Die nachfolgenden Stellen aus Loschmidts Abhandlung sind genau in seiner Rechtschreibung und mit seiner Satzeinteilung wiedergegeben.

»Es stellte sich aber bei der Darstellung nach der im obigen Beispiele angewandten Methode der Uebelstand heraus, daß discrete Punkte den Zusammenhang der Atome eines Moleküls schlecht repräsentiren, und daß also gerade der Hauptzweck: unmittelbare Anschaulichkeit der Beziehungen, nicht im gehörigen Maße erreicht würde. Diese angestrebte Anschaulichkeit schien mir aber erreicht, als ich versuchte, jedes Atom mit einer Sphäre zu umhüllen, welche so zu sagen die Gleichgewichtssphäre desselben vorstellt, indem der Halbmesser dieser Sphäre die Distanz bezeichnet, in welcher sich das Atom, wenn es eine chemische Verbindung eingegangen, von der Gleichgewichtssphäre jedes anderen Atomes, mit welchem es durch seine Molekularkraft unmittelbar verknüpft ist, behauptet. Die Atome eines Moleküls erscheinen demnach in dessen Schema als Kreise, die sich berühren — in manchen Fällen, wovon später, auch schneiden — während die Verschiedenheit der Elemente durch verschiedene Größe der einfachen oder mehrfachen Contouren der Kreise bequem angedeutet wird. Der einfache Anblick des Schemas 2 für die oben anders dargestellten Verbindungen, Wasser und Ammoniak, genügt, um die hier gebrauchten Symbole für H, O und N kennen zu lernen.« (S. 2.)



»Für das Kohlenstoffatom benutzen wir den einfachen Kreis vom Durchmesser des N-Kreises.« (S. 2.)

»Ein Atom Sauerstoff O bedarf zweier Atome Wasserstoff, um Wasser zu bilden, ein Atom Stickstoff N aber braucht deren drei zur Ammoniakbildung, und im Sumpfgas kommen gar auf ein Kohlenstoffatom C vier Wasserstoffatome. Dagegen enthält die Salzsäure nur ein Atom Wasserstoff auf ein Atom Chlor. Es hat also für den Wasserstoff Chlor die Capacität 1, Sauerstoff die Cap. 2, Stickstoff die Cap. 3 und Kohlenstoff die Cap. 4.« (S. 2.)

»Wir sagen also: der Wasserstoff ist ein einstelliges Atom, der Sauerstoff zweistellig, der Stickstoff dreistellig und der Kohlenstoff vierstellig und machen dies, wenn es nötig sein wird, durch Accente (oder römische Zahlen) bemerklich: H', O'', N''', C'''.« (S. 2.)

»Ein mehrstelliges Atom kann auf einem zweiten mehrstelligen Atome entweder nur eine Stelle besetzen — wie der Sauerstoff im Methylalkohol Sch. 6 — oder auch mehrere — wie der Sauerstoff in der Ameisensäure Sch. 7. Diesen letzteren Fall machen wir im Schema dadurch ersichtlich, daß die Peripherien der betreffenden Atome

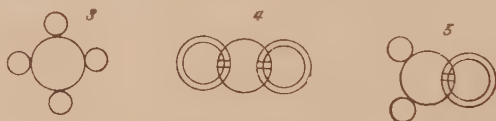


sich mehr, minder tief durchkreuzen, während die Zahl der an diesen Orte die beiden Atome verbindenden Querstriche die Anzahl der Stellen angibt, welche ein Atom auf dem anderen besetzt.« (S. 2.)

»Wir nennen alle unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatome einer organischen Substanz den **Kern** derselben.« (S. 3.)

»Die Gesamtheit der übrigen Elemente einer Verbindung aber, durch welche jene Stellen eines Kernes, die nicht durch gegenseitige Besetzung der Kernatome selbst besetzt sind, besetzt werden, heißen wir ihren **Aufsatz**, und die einzelnen Glieder eines Aufsatzes, die **Aufsatzelemente**.« (S. 3.)

»Nach diesen Andeutungen bedarf es für die folgenden Verbindungen des Kernes ϵ''' hinsichtlich ihrer rationellen Formeln und ihrer graphischen Darstellung keiner weiteren Erörterung. Sumpfgas = ϵH_4 Sch. 3, Kohlensäure-Anhydrid — $\epsilon O_2''$ Sch. 4, Methyl-Aldehyd — bisher nur im Phosgen, mit Vertretung von H_2 durch Cl_2 , bekannt — $\epsilon H_2 \Theta''$, Sch. 5,« usw. (S. 3.)



»Wenn zwei Moleküle mit dem Kern ϵ''' , z. B. zwei Moleküle Sumpfgas, sich zu einem Moleküle mit dem Kerne ϵ_2 vereinigen sollen, so muß auf jedem der beiden ϵ' eine Stelle frei werden. Die Vereinigung erfolgt daher immer unter Elimination zweier Aufsatzelemente.«

»Wir werden diese Art der Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen **Verschmelzung** nennen. Sie ist dadurch charakterisirt, daß dabei die Bildung eines neuen Kernes mit erhöhter Kohlenstoffatomzahl stattfindet. —«

»Die Vereinigung zweier Moleküle kann aber nicht bloß an ϵ' sondern an jedem mehrstelligen Atome stattfinden, wenn eine Stelle an ihm freigemacht wird.«

»Wir bezeichnen diese Art der Verknüpfung zweier Moleküle mittelst eines mehrstelligen Atomes des Aufsatzes mit dem Ausdrucke **Paarung**.«

»Zur Abkürzung werden wir in der Folge die Verschmelzung zweier Moleküle durch den eingeschobenen Vokal o anzeigen, während er bei der Paarung wegfällt.« (S. 4.)

»Pollenz«.

»Die Zahl der Stellen, welche ein Atom oder ein Complex von Atomen frei hat, heiße dessen **Pollenz**. ϵ hat demnach die Pollenz 4 und ϵH_3 die Pollenz 1. Wir bezeichnen dieses mit $P.\epsilon = 4$ und $P.\epsilon H_3 = 1$.« (S. 5.)

»Kern C_2^{III} . Vinyl-Reihe.«

»Das Elayl hat die Zusammensetzung C_2H_4 . Die Pollenz des Aufsatzes ist jedenfalls = 4, daher muß auch $\text{P.C}_2 = 4$ sein. Es sind also in diesem Kerne C_2 von den acht Stellen des Kohlenstoffes vier durch Kohlenstoff selbst besetzt, daher das Schema 56 des Elayls oder Vinylwasserstoffes.« (S. 11.)

»Die Neigung, sich zu vollstelligen Kernen zu entwickeln, scheint den unvollstelligen Kernen sehr allgemein eigen zu sein. So wird das Acetylen Berthelots = $\text{C}_2''\text{H}_2$ Schema 59 schon durch Wasserstoff in *statu nascenti* in Elayl übergeführt, und ganz ähnlich, nach Kekulé, Fumarsäure und Maleinsäure in Bernsteinsäure.« (S. 12.)



»Kern C_3^{VI} . Propylen- und Allyl-Reihe.«

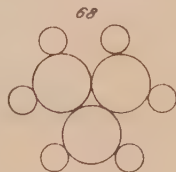
»Es gibt einen mit dem Propylenoxyd isomeren Körper, den Allylalkohol $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$, welcher nicht nur den Charakter eines Alkohols besitzt, sondern sogar seinen Aldehyd, seine einbasische Säure usw. hat, lauter Verbindungen, in denen man nicht wohl einen anderen Kern als C_3^{VI} annehmen kann. Der einzige Ausweg scheint also der: eine Isomerie im engeren Sinne anzunehmen, und also entweder Hd¹⁾ auf dem Kerne (in)²⁾ zweierlei Stellungen anzunehmen, oder dem Kerne C_3^{VI} selbst zwei verschiedene Gestalten zu geben.« (S. 14.)

»Im ersteren Falle könnte man die Körper schematisiren, das Propylenoxyd nach Sch. 66, und den Allylalkohol nach Sch. 67.« (S. 14.)



»Der zweite Ausweg, der einer anderen Gestaltung des Kernes ist in Sch. 68 für C_3H_5 angedeutet.«

»Diese Verkettung der Kohlenstoffatome, hat im Hinblick auf das gleiche Verhalten anderer mehrstelliger Atome, an sich nichts Unwahrscheinliches; sie drängt sich sogar, wie wir weiter unten beim Phenyl sehen werden, in manchen Fällen als die acceptabelste Supposition auf.«



¹⁾ Hd = OH von Loschmidt eingeführte Bezeichnung für Hydroxyl.

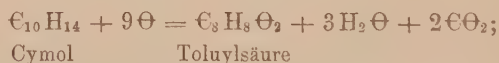
²⁾ »in« ausgelassen.

Ehe ich zu Loschmidts »Phenyl-Reihe« übergehe, möchte ich darauf hinweisen, wie schwer es für uns ist, uns den Zustand zu vergegenwärtigen, in dem sich die Chemie der aromatischen Substanzen vor 50 Jahren befand. Und doch ist es notwendig, sich darüber klar zu werden, wenn man Loschmidts Verdienste richtig einschätzen will.

Das beste, das ganze Gebiet der Kohlenstoffverbindungen umfassende deutsche Lehrbuch war in damaliger Zeit unstreitig Limprichts »Lehrbuch der organischen Chemie«, Braunschweig 1862: die Vorrede ist »im Dezember 1861« geschrieben, das Buch also wohl ziemlich gleichzeitig mit Loschmidts »Chemische Studien« erschienen. Ich will nur auf wenige Punkte in Limprichts Buch hinweisen. Die Formel des Toluols löst er nicht weiter auf als bis zu Toluylwasserstoff $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$, er bezeichnet es auch als Benzylwasserstoff oder Cressylwasserstoff (S. 780, 791 u. a. m.).

Er stellt als homologe Kohlenwasserstoffe $\begin{matrix} \text{C}_n\text{H}_{2n-7} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Cymol (S. 780) zusammen und handelt die Oxydation dieser Substanzen folgendermaßen ab:

»Oxydierende Substanzen erzeugen aus mehreren Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aromatische Säuren, aus dem Cymol entsteht Toluylsäure:



aus dem Cumol nach derselben Gleichung Benzoessäure. Ob aus dem Kohlenwasserstoff mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Benzol, Toluol, Xylol) die der Benzoessäure homologen Säuren mit weniger als 7 Atomen C, welche noch unbekannt sind, sich darstellen lassen, müssen spätere Untersuchungen lehren; alle bisher in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate gegeben.« (S. 781.)

Diese Auseinandersetzung wirft ein Streiflicht auf den Zustand, in dem sich damals die aromatische Chemie befand. Limpricht reiht an die Oxydationsbetrachtung folgenden Satz: »Die Säuren derselben Reihe können auch noch auf anderem Wege dargestellt werden. Aus dem Toluol, C_7H_8 , entsteht bei der Destillation im Chlorstrom Chlorbenzyl, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, das entweder in Benzylalkohol und dieser in Benzoessäure verwandelt wird, oder welches man durch Kochen mit Cyankalium in Benzylcyanür und letzteres durch Kochen mit weingeistigem Kali in Toluylsäure überführt.« (S. 781.) Trotzdem wird die Folgerung nicht gezogen, daß Toluol nichts anderes als Methyl-

benzol sein kann. »Cressylalkohol, Cressol, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ « (S. 721) wird durch dieselbe Typenformel wie Benzylalkohol (S. 776) ausgedrückt. Allein über die Ursache der Isomerie wird keine Ansicht ausgesprochen. Und doch war die Wissenschaft schon damals für viel weitergehende theoretische Betrachtungen reif, wie Loschmidt beweist, dem ich nunmehr wieder das Wort lasse.

„Kern C_6^{VI} . Phenyl-Reihe“ (S. 30).

»Es gibt eine große Gruppe chemischer Verbindungen, welche verschiedene unvollstellige Kerne enthalten, die aber das Gemeinsame haben, daß ihnen allen acht Stellen zur Vollständigkeit¹⁾ fehlen. Man pflegt dieses ganze Gebiet mit der Bezeichnung »Gebiet der aromatischen Säuren« zu umfassen. Der einfachste dieser Kerne ist C_6^{VI} . Die hierher gehörige Abteilung jener großen Gruppe bildet die Phenylreihe. Es ist schwer, sich von der Verbindungsweise der sechs Kohlenstoffatome dieses Kernes eine plausible Vorstellung zu bilden. Wohl wäre es das Einfachste, anzuknüpfen an unsere Construction der Kerne des Vinyls und Acetyls, und die linear geordneten 6 C näher an einander zu rücken: die Unvollstelligkeit so zu sagen durch eine Verdichtung des Kernes zu erklären. Man würde demnach für diesen Kern ein Schema wie 181 ungefähr erhalten.«

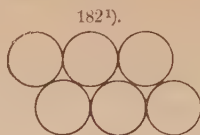


»Dem steht nur entgegen, daß diese unvollstelligten Kerne bisher bei den zahllosen Experimenten, denen man derlei Substanzen unterwarf, niemals in einen vollstelligeren übergingen, namentlich nicht durch Wasserstoff in *statu nascenti* (nach Zinins neuester Publication). Ferner bleibt es unter dieser Voraussetzung unerklärlich, warum die untermediären²⁾ unvollstelligten Kerne, z. B. C_6^{VIII} , C_6^{X} u. dgl., ganz fehlen, oder nur in einzelnen, zum Theil zweifelhaften, Fällen vorkommen, während jene nicht nur in den Naturproducten angetroffen werden, sondern sich auch unter den mannigfachsten Verhältnissen künstlich erzeugen lassen, z. B. Einwirkung von Glühhitze auf Alkoholdampf. Unter diesen Umständen könnte man fast versucht sein, die Unvollstelligkeit dieser Kerne nicht sowohl durch Verdichtung, als

¹⁾ Statt »Vollständigkeit« muß es »Vollstelligkeit« heißen.

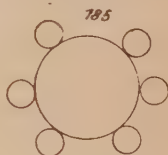
²⁾ Statt »untermediären« lies »intermediären«.

vielmehr durch Schichtung der Kohlenstoffatome zu erklären und dem Kerne C_6^{VI} ungefähr das Schema 182 beizulegen.«



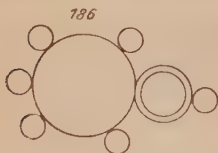
»Dies wäre demnach der doppelte Alkylkern nach der Variante Sch. 68,« (S. 30.)

»Jedenfalls ist es nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr *in suspenso* halten, als unsere Constructionen davon völlig unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol Sch. 184 an und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre.« (S. 30.)

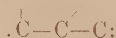
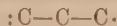


»Das Benzol C_6H_6 Sch. 185, ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas CH_4 in der Methylreihe.«

»Wie das letztere als Methylwasserstoff, so ist ersteres als Phenylwasserstoff anzusehen. Die Existenz eines isomeren Parabenzols erklärt sich leicht aus einer veränderten Configuration des Kernes. Durch Ersetzung von 1, 2 oder 3 H im Benzol durch Hd erhält man drei Alkohole: den Phenylalkohol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hd}$, den Phenylglycol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Hd}_2$, und das Phenylglycerin, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Hd}_3$. Der erstere $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hd}$ Sch. 186 ist am genauesten untersucht; er zeigt, obwohl nicht sauer reagierend, doch das Verhalten einer schwachen Säure, und heißt deshalb Carbonsäure. (S. 30, 31.)



¹⁾ Übersetzt man das Sch. 182 in eine gewöhnliche Strukturformel, indem man jede Berührungsstelle der Anziehungssphären der sechs Kohlenstoffatome durch einen Valenzstrich ausdrückt, so nimmt es folgende Form an:



Die frei bleibenden sechs Valenzen habe ich durch Punkte angedeutet. Anschütz.

„Kern ϵ_7^{VIII} . Benzyl-Reihe.“ (S. 31.)

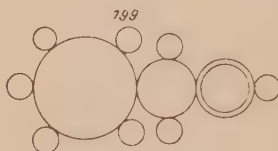
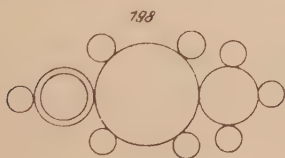
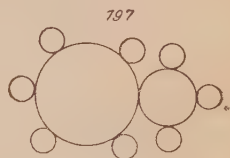
»Die übrigen Kerne der oben erwähnten Gruppe ϵ_7^{VIII} $\epsilon_9^{\text{X}1}$) usw. enthalten sämtlich, als näheren Bestandtheil, den Kern ϵ_6^{VI} , da man durch Zersetzung ihrer Verbindungen gewöhnlich Glieder der Phenyl-Reihe, meist Benzol oder Phenol erhält. Wir betrachten daher den Kern ϵ_7^{VIII} , als durch die Verschmelzung der beiden Kerne ϵ_6^{VI} und ϵ''' entstanden; ebenso ϵ_8^{X} , aus ϵ_6^{VI} und ϵ_2^{VI} hervorgegangen, u. s. f.«

»Das Toluol $\epsilon_7\text{H}_8$ ist Benzylwasserstoff und hat das Schema 197.« (S. 31.)

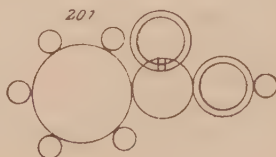
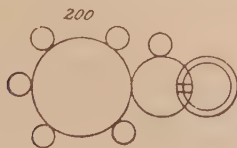
»Von seinen Alkoholen ist bekannt: der einfache Alkohol $\epsilon_7\text{H}_8\Theta = \epsilon_7\text{H}_7\text{Hd}$, und der Benzylglycol $\epsilon_7\text{H}_8\Theta_2 = \epsilon_7\text{H}_6\text{Hd}_2$.«

»Der erstere existirt in zwei isomeren Modificationen, und es ist hiebei möglich, den Grund ihrer Verschiedenheit in der Construction nachzuweisen.« (S. 31.)

»Der erste, das Kressol, hat in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit dem Phenol. Wir seben es daher als diesem homolog, also als Methylophenylalkohol an und geben ihm das Schema 198. Ganz verschieden davon und entschieden sich mehr den gewöhnlichen Alkoholen anschließend, ist der Benzylalkohol, den wir als Phenylo-Methylalkohol ansprechen, und schematisiren, nach Sch. 199.«



»Zu diesem letzteren gehört: als Aldehyd der Benzoylwasserstoff $\epsilon_7\text{H}_6\Theta$, Sch. 200, die einbasische Benzoösäure $\epsilon_7\text{H}_6\Theta_2 = \epsilon_7\text{H}_5(\Theta\text{Hd})$, Sch. 201,« usw. (S. 32.)



1) » ϵ_9^{X} « ist offenbar ein Druckfehler, es muß » ϵ_8^{X} « heißen.

„Anilin.“ (S. 34.)

»Die Substitution eines H im Benzol durch Ad¹⁾ verwandelt dieses in Anilin $\text{C}_6\text{NH}_7 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Ad}$, Sch. 228. Das Semibenzidam oder Azophenylamin $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8$, ist offenbar $= \text{C}_6\text{H}_4\text{Ad}_2$, ein Diamin, welches unter denselben Umständen aus Dinitrobenzol, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol entsteht. Sein Schema ist 229.«



Die angeführten Stellen aus Loschmidts Abhandlung mögen genügen, um einen Einblick in seine Ideen zu gewähren. Alle im Vorstehenden angeführten graphischen Formeln entsprechen, wenn man von der Ortsisomerie der Benzol-Disubstitutionsprodukte absieht, unseren heutigen Anschauungen. Denn der Streit über die Bindungsweise der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern ist noch nicht abgeschlossen. Allein viele andere, von Loschmidt in seiner Schrift entwickelten und bis zu einem gewissen Grade begründeten Formeln sind ganz verfehlt. Vor allem die Formeln, in denen er ein polyvalentes Atom mit mehr als einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes in Bindung annimmt, so z. B. in dem Sch. 189 für Chinon und 270 für Indigo.



Diese Beispiele könnte ich vervielfachen. Allein es handelt sich bei diesen verfehlten Deutungen stets um Substanzen, bei denen die experimentelle Aufklärung ihrer Struktur damals fast alles zu wünschen übrig ließ, und bei denen daher Loschmidt auf die Entwicklung graphischer Strukturformeln besser noch verzichtet hätte.

Ich komme zum Schluß. Ohne zu viel zu behaupten, kann man J. Loschmidts Schrift: »Die Constitutionsformeln in graphischer Darstellung« als einen klassischen Versuch bezeichnen in einer Zeit, in der die Valenztheorie erst anfang, sich Geltung zu verschaffen, die

¹⁾ Ad = NH_2 .

Formeln organischer Verbindungen, auch der kompliziertesten aromatischen Substanzen, einheitlich und ganz eigenartig darzustellen.

Ich halte es auch für unnötig, hier eingehender auseinander zu setzen, wie viel tiefer Kekulé's Benzoltheorie war als die Loschmidts, da jeder Chemiker an der Hand meines obigen Auszugs den Vergleich selbst vornehmen kann. Beide sehen im Benzolkern den in allen aromatischen Verbindungen vorhandenen Bestandteil, beide formulieren ihn als ringförmiges Atomgebilde. Aber während Loschmidt die Frage nach der Bindung der sechs Kohlenstoffatome als unwesentlich »in suspenso« läßt, legt Kekulé seine Benzolformel seiner ganzen Theorie zugrunde. Loschmidt erkennt als eine der Ursachen des Auftretens isomerer aromatischer Substanzen die Stellung derselben Gruppe, z. B. Hydroxyl am Kern und in der Seitenkette, Benzylalkohol und Kresol. Kekulé erklärt außerdem die Isomerie der Di- und Polysubstitutionsprodukte des Benzols durch die verschiedene Stellung der Substituenten am Benzolkern. Auch macht Kekulé die Annahme, daß ein mehrwertiges Atom nicht gleichzeitig mit mehr als einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns verbunden sein kann.

Joseph Loschmidt¹⁾ wurde am 15. März 1821 zu Putschirn bei Karlsbad in Böhmen als Sohn armer Landleute geboren. Er studierte nach einer an Entbehrungen überreichen Jugend an der Prager Universität Philosophie, Chemie, Mathematik und Physik. Seine Versuche, in der chemischen Industrie Erfolge zu erringen, schlugen fehl, und er sah sich genötigt, im Alter von 36 Jahren eine Lehrerstelle an der Volks- und Unterrealschule der Leopoldstadt Wiens anzunehmen. Unter diesen Verhältnissen entstand die Schrift: »Chemische Studien I«, seine erste wissenschaftliche Leistung, die er offenbar trotz seiner kargen Mittel auf eigene Kosten drucken ließ. Schon in ihr kommt Loschmidts Hinneigung zur Physik zur Geltung, zu dem Fache, das er später an der Universität Wien vertrat. Im Jahre 1865, in dem Kekulé's Benzoltheorie erschien, überreichte Loschmidt der Wiener Akademie seine Abhandlung »Zur Größe der Luftmoleküle«²⁾, die seinen Ruf als Physiker begründete. Einer chemischen Frage wendete sich Loschmidt später noch einmal zu. 1890, im Januar des Jahres, in dem im März die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin die 25-jährige Wiederkehr der Aufstellung von Ke-

¹⁾ Genauere Angaben finden sich in dem Buche »Populäre Schriften von Dr. Ludwig Boltzmann«. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth 1905, das einen Aufsatz enthält: »Zur Erinnerung an Josef Loschmidt«, S. 228—252.

²⁾ Sitzungsber. der mathemat.-naturwissensch. Klasse d. Akad. der Wissenschaften zu Wien, **52**, II. Abteil., 395—413 [1865].

Kekulé's Benzoltheorie auf das Festlichste beging, veröffentlichte Loschmidt eine theoretische Betrachtung über die Konstitution des Benzols unter dem Titel: »Stereochemische Studien I.«¹⁾. Er bemüht sich zu zeigen, daß die Annahme der Tetraederform für das Kohlenstoffatom ganz geeignet erscheint, »die Streitfrage über die Struktur des Benzols, welche erst neuerdings durch die großen Arbeiten von Baeyer wieder in den Mittelpunkt der chemischen Diskussion gerückt ist, zum Austrag zu bringen«. Er entwickelt eine graphische Projektionsformel, aus der er Schlüsse für Kekulé's Oszillationstheorie ableitet.

Zwanglos hätte hier Loschmidt an seine alten Betrachtungen über den Benzolkern erinnern können. Aber offenbar aus der einen Grundzug seines Wesens bildenden anspruchslosen Bescheidenheit schwieg er und überließ dem Zufall die Auffindung seiner unbeachtet gebliebenen und in Vergessenheit geratenen Schrift: »Chemische Studien«.

Zum Schluß drängen sich wohl dem Leser wie mir die Fragen auf: Hat Kekulé die Loschmidtsche Schrift aus eigener Anschauung gekannt? Oder ist er nur von dritter Seite über Loschmidts graphische Formeln oberflächlich unterrichtet worden?

Ich verneine die erste und bejahe die zweite Frage.

Kekulé war kein Gelehrter, der mit seinen neuen chemischen Betrachtungen Geheimniskrämerei trieb. Ganz im Gegenteil. Es war ihm geradezu ein Bedürfnis, über die ihn bewegenden wissenschaftlichen Ideen sich zu unterhalten. In der Zeit, als er sich mit den Ideen zur Aufstellung der Benzoltheorie trug — er war in seinem Lehrbuch bei den aromatischen Substanzen angelangt —, waren meine beiden Freunde Dr. Carl Glaser, der langjährige Mitdirektor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und Prof. Dr. Wilhelm Körner, zurzeit in Mailand Direktor der landwirtschaftlichen Hochschule, seine vertrauten Mitarbeiter. Beiden war Loschmidts Schrift unbekannt, beide versicherten mir auf das Bestimmteste, daß Kekulé mit ihnen niemals über Loschmidts Benzolformel gesprochen habe. Kekulé's sehr sorgfältig und umsichtig zusammengebrachte Bibliothek enthielt, wie eingangs erwähnt, Loschmidts »Chemische Studien« nicht. Kekulé hat diese Schrift nie unter Augen gehabt.

Um die zweite Frage zu beantworten, so braucht man nicht lange nach dem Gelehrten zu suchen, der Kekulé von Loschmidts Formeln erzählt haben wird. Es war das mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit kein anderer als Hermann Kopp,

¹⁾ M. 11, 28—32 [1890].

Kekulé's Gießener Lehrer in Krystallographie und guter Freund, mit dem er damals fast jedes Jahr zusammenkam.

Kopp opferte in den sechziger Jahren noch seine Zeit und ungewöhnliche Arbeitskraft Liebigs Jahresbericht. Er war damals durch das Lesen der vielen neuen Abhandlungen übermäßig in Anspruch genommen. So wird es gekommen sein, daß Kekulé auf seine Fragen von Kopp nur Andeutungen über Loschmidts graphische Formeln erhielt. Denn Kopp hatte wohl nur die Einleitung von Loschmidts Schrift gelesen und einen oberflächlichen Blick auf die Tafeln geworfen. Wie sollte man sich sonst die inhaltslose Kürze des oben angeführten Kopp'schen Referates erklären. Dazu kommt, daß Kopp die organische Chemie fern lag, während er sein Hauptinteresse der physikalischen Chemie längst zugewendet hatte, und Loschmidts Name in der Wissenschaft noch ganz unbekannt war.

72. A. Hantzsch: Die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Die vorliegende kleine Mitteilung soll an einigen Beispielen zeigen, daß die bekanntlich äußerst schwer rein zu erhaltenden Terpene durch die Ultraviolett-Absorption auf ihre Reinheitsgrade am besten untersucht und auch als Individuen am schärfsten charakterisiert werden können, und daß die Absorptionsmethode danach insbesondere der Refraktionsmethode auf diesem Gebiete an Sicherheit und Einfachheit überlegen ist.

Die Untersuchungsobjekte: α -Pinen, *d*-, *l*- und *i*-Limonen, Dipenten, *l*- α -Phellandren, β -Phellandren, Sylvestren, Caryophyllen, *m*- und *p*-Cymol, *d*- und *l*-Campher, *d*- und *l*-Borneol sind mir sämtlich möglichst rein von der Schimmelschen Fabrik für ätherische Öle in liberalster Weise zur Verfügung gestellt worden; ich statue der Direktion hierfür meinen besten Dank ab.

Reinigung. Die Terpene wurden anfangs durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, da dies im Hinblick auf die von Auwers mit derartigen Präparaten bestimmten Refraktionen und Verbrennungswärmen zu genügen schien. Allein die Absorptionsmethode ließ alsbald erkennen, daß nicht ganz scharf siedende Terpene, und somit auch die von Auwers benutzten, nicht rein waren; denn die Ultraviolett-Spektren der einzelnen Fraktionen wichen, bisweilen schon bei recht geringen Siedepunktsdifferenzen, merklich von

einander ab — teilweise auch infolge von Oxydation an der Luft. Am besten fraktioniert man in einer Glasperlen-Kolonnen im Claisen-Kolben im Kohlensäurestrom bei 10–15 mm aus einem Bade von Woodschem Metall.

Bei Destillation von 50–100 g Schimmelscher Präparate konnten so größere Mengen gewonnen werden, die innerhalb eines Zehntelgrades übergingen. Da die Siedepunkte auch dieser reinsten Terpene meist sehr nahe bei einander lagen und außerdem keine so guten Kriterien der Reinheit gaben, wie die Absorptionsspektren, brauchen sie als wenig charakteristisch nur in bestimmten Fällen angegeben zu werden.

Zur Herstellung der Lösungen, die stets mit optisch reinem Äthylalkohol bereitet wurden, wurden die frischen Destillate zur Vermeidung von Oxydation nicht abgewogen, sondern nach Bestimmung ihrer Dichte abpipettiert und dann sofort in die mit Alkohol bereits fast gefüllten Meßkolben eingeführt, nachdem die Luft vorher (auch in der Pipette) durch Kohlensäure verdrängt worden war. Nur die in Alkohol gelöste Luft brauchte nicht durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt zu werden, da die Absorption der gelösten Terpene sich hierdurch nicht veränderte.

Die Absorptionsspektren besonders empfindlicher Terpene, wie der Phellandrene, wurden sofort nach deren Destillation photographiert und die optische Konstanz der Lösungen während der Aufnahme festgestellt.

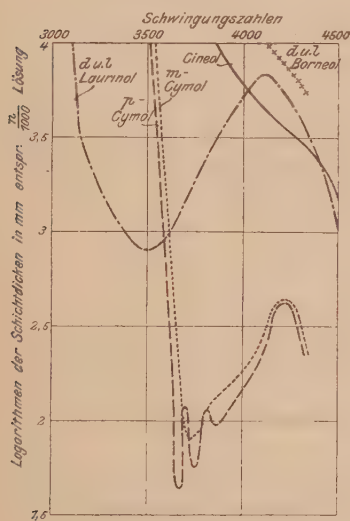
Auffällig und vorläufig unerklärlich ist es aber, daß alle untersuchten Lösungen von Terpenen und Camphern dem Gesetz von Beer nicht streng folgten, sondern daß die Absorption gleichmolekularer Lösungen mit steigender Verdünnung zwar nur wenig, aber doch außerhalb der Versuchsfehler zunahm. Oxydation als Ursache hierfür anzunehmen, ist ganz unwahrscheinlich, da das Phänomen auch bei den unempfindlichen Camphern beobachtet wurde.

Die Lösungen der im Vakuum fraktionierten Terpene zeigten nun zunächst, daß die Absorptionsmethode viel empfindlicher ist als die Refraktionsmethode; denn wenn die Kohlenwasserstoffe nicht ganz rein waren, unterschieden sich die nur um $\frac{1}{10}^{\circ}$ differierenden Vakuum-Fractionen oft schon merklich durch Form und Lage ihrer Absorptionskurven, und zwar meist in dem Sinne, daß die Absorption mit zunehmender Reinheit des Terpens abnahm.

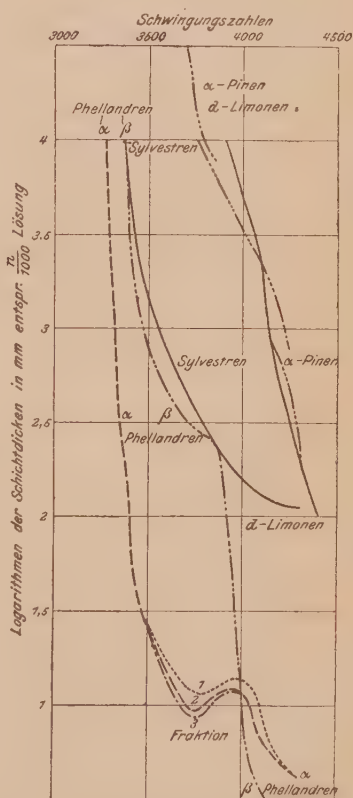
Begonnen werde auf Tafel I mit den sauerstoffhaltigen Verwandten der Terpene, da diese am leichtesten zu reinigen sind und zugleich am deutlichsten bestätigen, daß optische Antipoden identisch absorbieren. Letzteres zeigt sich an den *d*- und *l*-Laurinolen

und Borneolen. So ist das Aceton-ähnliche Band des *l*-Laurinols mit der bereits von Baly ermittelten Kurve des gewöhnlichen *d*-Camphers identisch. Die relativ starke Selektivabsorption des Laurinols verschwindet im isomeren Cineol durch Übergang des Carbonylsauerstoffs in einen Brückensauerstoff. Noch schwächer absorbieren die Borneole; dagegen die Benzol-Muttersubstanzen der Terpene, wie man sieht, viel stärker und ausgesprochen benzolähnlich, und zwar *p*-Cymol in höherem Grade als *m*-Cymol.

Tafel I.



Tafel II.



Auf Tafel II sind verschiedene typische, fast konstant siedende und absorbierende und daher fast reine Terpene aufgeführt. Zunächst α -Pinen, als optisch rein durch Identität von zwei aufeinander folgenden Fraktionen (38° bei 10 mm) erwiesen, aber auch dann in verschiedener Verdünnung etwas verschieden stark absorbierend. Die hierin zu Tage tretende Ungültigkeit von Beers Gesetz ist (und zwar nur in diesem Falle), durch die nicht aneinander schließenden drei Kurven der drei Verdünnungen von 0.1—0.001-*n*. dargestellt, also nicht wie in allen anderen Fällen ausgeglichen worden. Es folgt *d*-Limonen oder Carven aus Kümmelöl; hierauf Sylvestren, *l*- α -Phellandren aus Eucalyptusöl und β -Phel-

landren aus Wasserfenchelöl; ebenfalls optisch rein mit Ausnahme des α -Phellandrens, dessen drei Fraktionen geringe, aber fast belanglose Differenzen aufweisen.

Wie man sieht, absorbieren diese Terpene meist recht verschieden stark. Ihre Kurven veranschaulichen, ähnlich nur noch deutlicher als die Molekularrefraktionen, daß in Übereinstimmung mit den Resultaten von Crymble, Stewart, Wright und Rea¹⁾ die Absorptionen mit zunehmender Nähe der Doppelbindungen wachsen. So ist die Absorption am schwächsten beim Pinen mit einer Brückenbindung und nur einer Doppelbindung, sowie beim Limonen mit größter Entfernung zweier Doppelbindungen; sie wird stärker, wenn diese Doppelbindungen näher an einander rücken (beim Sylvestren im Vergleich zu Limonen) und erreicht ihr Maximum, wenn die Bindungen konjugiert sind; wobei wieder die Konjunktion außerhalb des Ringes (beim β -Phellandren) weniger wirksam ist als die innerhalb des Ringes (beim α -Phellandren), entsprechend den folgenden in gleicher Reihenfolge zusammengestellten Formeln:

 α -Pinen

Limonen



Sylvestren

 β -Phellandren α -Phellandren

Endlich sei noch die größere Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit der Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode an einigen bisher kaum rein erhaltenen Terpenen dargetan — nämlich an den optisch isomeren Limonenen und dem Dipenten. Tafel III gibt die auch für die bekannte »Dipentenfrage« bemerkenswerten Resultate ausführlich wieder.

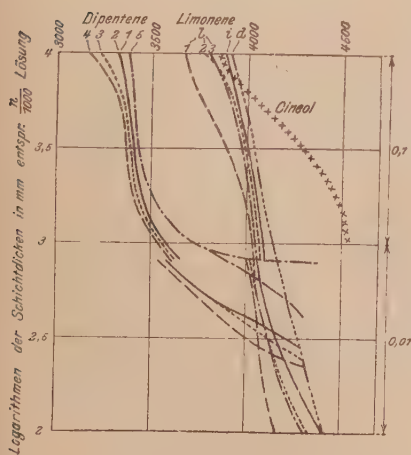
Von den verschiedenen optisch-aktiven Limonenen ist bekanntlich die *d*-Form am leichtesten rein (Sdp. 58.1° bei 10.8 mm) zu erhalten; sie wurde auch aus einem etwas stärker absorbierenden Präparat aus Kümmelöl unschwer durch Vakuumdestillation in drei auf einander folgenden, optisch identischen und somit reinen Fraktionen isoliert. Danach ist ein Limonen um so reiner, je schwächer es absorbiert. *l*-Limonen aus Pomeranzenöl, das bekanntlich sehr schwer zu reinigen ist, zeigte dementsprechend in drei verschiedenen Fraktionen (1. 57.8°; 2. 57.8°—58.0°; 3. 58.0°—58.2° bei 10.6 mm) eine verschiedene und stets stärkere Absorption, die sich indes der des *d*-Limonens mit zunehmender Reinigung immer mehr näherte. Die Absorption des natürlichen racemischen Limonens lag zwischen der seiner Komponenten; seine zuerst erhaltene, in der Tafel nicht ange-

¹⁾ Soc. 99, 1269 [1911].

fürte Kurve fiel anfangs mit der der dritten Fraktion des *l*-Limonens fast zusammen, ließ sich aber durch weitere Vakuumdestillation der des *d*-Limonens noch mehr nähern. Die noch vorhandenen Differenzen rühren also von Spuren noch nicht beseitigter Verunreinigungen her, denn die verschieden drehenden Limonene müssen natürlich ebenso wie die betreffenden Campher und Borneole identisch absorbieren.

Dipenten, bekanntlich eines der am schwersten zu reinigenden Terpene, wie schon aus der Meinungsdifferenz zwischen Wallach und Semmler hervorgeht, zeigte dementsprechend noch größere Differenzen der Kurven. Ein aus Pinen durch Einwirkung von Salzsäure neben Bornylchlorid gewonnenes Dipenten absorbierte am stärksten. Die Kurve dieses unreinsten Präparates ist nicht aufgenommen worden. Schwächer absorbierten die daraus gewonnenen beiden ersten Vakuumfraktionen (1 und 2 vom Sdp. 60.5° bei 12.4 mm), während der darauf folgende Anteil (3 vom Sdp. 60.6° bei 12.4 mm) mit eben bemerkbarem Ansteigen des Siedepunkts bereits etwas stärker absorbierte. Diese Fraktionen lieferten nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck die am stärksten absorbierende Partie (4), wodurch auch hier wieder die Zersetzung der Terpene unter diesen Bedingungen angezeigt wird. Als reinstes, am schwächsten absorbierendes Dipenten (5) erwies sich das aus dem Dihydrochlorid durch Anilin gewonnene Präparat.

Tafel III.



Tafel IV.



Über die Frage nach der Identität des reinen Dipentens mit Limonen geben die vorstehenden Versuche auch einige Auskunft. Mit der von Wallach begründeten Ansicht, daß Dipenten nur unreines

inaktives Limonen sei, stimmen die Resultate der Absorptionsmethode insofern überein, als sich die Kurven der Dipentene denen der Limonene mit zunehmender Reinheit näherten. Immerhin absorbieren alle Dipenten-Sorten noch erheblich stärker und abweichend, müssen also noch recht stark verunreinigt sein. Cineol und Cymol sind aber als Ursache dieser optischen Differenz sicher ausgeschlossen, da ersteres schwächer und auch letzteres weniger weit nach links als Limonen absorbiert. Die von Wallach¹⁾ in dem Dipenten aus Dihydrochlorid nachgewiesenen Isomeren müssen also zu den stärker absorbierenden Terpenen gehören; auch daß eines der Menthadiene in Betracht kommt, ist optisch möglich.

Schließlich wurde noch als Vertreter der Sesquiterpene das Caryophyllen aus Nelkenöl in zwei möglichst gut fraktionierten Proben von verschiedener Herkunft aufgenommen. Obgleich die zugehörigen Kurven die bereits bekannte mangelnde Reinheit²⁾ der Präparate zum Ausdruck bringen, so zeigen sie doch, daß dieses Sesquiterpen sich optisch komplizierter verhält als die anscheinend stets kontinuierlich absorbierenden Monoterpene.

Die systematische Bearbeitung der Terpenchemie mit Hilfe der Absorptionsmethode ist von mir nicht beabsichtigt; es sollte nur gezeigt werden, daß letztere gegenüber der Refraktionsmethode viele Vorzüge besitzt; vor allem den der größeren Einfachheit und Anschaulichkeit, aber auch den der größeren Empfindlichkeit.

Dies zeigt sich namentlich im Vergleich mit den umfangreichen Arbeiten von Auwers und seinen Mitarbeitern über die Molekularrefractionen der Terpene. Die Autoren haben ihr Versuchsmaterial meist nur durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt und bisweilen sogar innerhalb 2—2.5° siedende Fraktionen untersucht, ohne die hierbei stattfindenden Veränderungen zu erwähnen oder zu berücksichtigen, welche sich durch die Absorptionsmethode nach Tafel III häufig schon bei Siededifferenzen von Zehntelgraden der Vakuumfraktionen deutlich zu erkennen geben. Infolgedessen sind also entweder die Molekularrefractionen von Auwers nicht genügend genau oder, was viel wahrscheinlicher ist, die Refraktionsmethode ist so viel unempfindlicher als die Absorptionsmethode, daß sie die von letzterer leicht nachweisbaren optischen Unterschiede nicht mehr erkennen läßt. Jedenfalls ist es aber zu beanstanden, daß Auwers

¹⁾ A. 374, 216; 379, 184.

²⁾ Deussen, B. 42, 376 [1909]; Semmler, B. 44, 3657 [1911].

über diese Frage hinweggegangen ist und die sehr bekannte Zersetzlichkeit der Terpene nicht genügend berücksichtigt hat.

Die obigen Versuche sind schon vor einem Jahre von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden; ich spreche demselben hierdurch meinen besten Dank aus.

73. A. Hantzsch: Absorptions- und Refraktionsmethode in Bezug auf den Acetessigester.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Vor kurzem hat Hr. Auwers¹⁾ die von mir mit der Absorptionsmethode gewonnenen Resultate betr. der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters²⁾ sehr abfällig kritisiert, meine gleichzeitig ausgeführten refraktometrischen Berechnungen als größtenteils fehlerhaft bezeichnet und mir deshalb (l. c. S. 3526) »ungenügende Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Spektrochemie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode« vorwerfen zu dürfen geglaubt.

Diese Angriffe sind durchaus unberechtigt, wobei ich ganz davon absehen will, daß Auwers ein bereits zweimal³⁾ berichtigtes Versehen meines damaligen Mitarbeiters bei der Berechnung der erwähnten Gleichgewichte dazu benutzt, gewisse, durch die Berichtigung erledigte, also gar nicht mehr bestehende Differenzen zwischen den Resultaten der beiden optischen Methoden, z. B. betreffend des Enolgehalts in Methylalkohol- und Hexanlösung, ausführlich zu diskutieren. Wesentlich ist nur, daß meine nach Auwers »verblüffend wirkenden« Schlußfolgerungen über die geringere Genauigkeit der Refraktionsmethode vollkommen zu Recht bestehen. Denn es wird gezeigt werden:

Auwers' Behauptungen von meiner ungenügenden Bekanntschaft mit der Spektrochemie und meiner Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode sind nur auf eine im Wesen der Refraktionsmethode liegende Unsicherheit bei Berechnung der Molekularrefractionen zurückzuführen. Meine Messungen sind sämtlich richtig; meine angeblich falschen Rechnungen und Resultate basieren aber auf einer rationelleren Grundlage und sind also tatsächlich richtiger als die von Auwers. Die mir gemachten Vorwürfe fallen daher auf ihren Autor zurück⁴⁾.

¹⁾ B. 44, 3525—3542 [1911]. ²⁾ B. 43, 3049—3076 [1910].

³⁾ A. 380, 227 und B. 44, 1771 [1911].

⁴⁾ Diese Feststellung und damit das Erscheinen der vorliegenden Arbeit ist nur deshalb verzögert worden, weil der Tatbestand in allen Einzelheiten erst durch Korrespondenz mit Hrn. Dr. Hansen klargestellt werden mußte.

Der Tatbestand ist der folgende: Die von Auwers als Rechenfehler bezeichneten Differenzen zwischen den von mir bzw. von Dr. Chr. Hansen berechneten Zahlen und den von Auwers »korrigierten« Werten rühren davon her, daß wir unseren Berechnungen der Molrefraktion des Keto-Acetessigesters die von J. Brühl¹⁾ aus den Dialkylacetessigestern erhaltenen Refraktionsäquivalente für CH_2 zugrunde gelegt haben. Und zwar mit Vorbedacht; denn wenn man auf Unstimmigkeiten stößt, sind für Berechnungen innerhalb derselben Körperklasse die aus eindeutigen, nächstverwandten Stoffen sich ergebenden Zahlen zu verwenden. Da nun in der eben erwähnten Brühlschen Tabelle von Acetessigester-Derivaten die Differenzen für $\pm \text{CH}_2$ sehr beträchtlich (von 4.73 bis zu 4.40) schwanken (weil sie sich zum Teil auf enolisierbare und deshalb auch enolhaltige Ester beziehen), so war der sicherste Wert der CH_2 -Gruppe für diese Körperklasse durch Subtraktion der Werte der zwei reinen Ketoformen: diäthyl-acetessigsaures Äthyl minus dimethyl-acetessigsaures Methyl zu erhalten. So erhält man z. B. für CH_2 rot = 4.37, violett 4.48, also Werte, die sich von den von Auwers benutzten in Landolt-Börnsteins Tabellen (4.571 und 4.603) allerdings ziemlich stark unterscheiden, aber, wie sogleich gezeigt werden wird, tatsächlich die hier einzig brauchbaren, also richtigen, sind. Mit diesen Zahlen sind also die von Auwers als »falsch« bezeichneten Werte erhalten worden²⁾. Daß unsere angeblich falschen Rechnungen tatsächlich richtiger sind als die von Auwers, geht daraus hervor, daß man mit den von ihm benutzten Mittelwerten für CH_2 zu einander widersprechenden, also unbrauchbaren, Resultaten kommt. So ergibt sich nach Brühl für die zwei isomeren Ketoformen methyl-acetessigsaures Äthyl und dimethyl-acetessigsaures Methyl

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$. Mol.-Ref. rot 36.10, gelb 36.39, violett 36.99.

Während nun für das enolisierbare methyl-acetessigsaure Äthyl ganz erträgliche, nämlich durchschnittlich etwas zu hohe, durch Enolgehalt erhöhte Werte gefunden worden sind (rot 36.18, gelb 36.35, violett 37.12), sind (l. c. S. 3064) die Molrefraktionen für dimethyl-acetessigsaures Methyl: rot 36.39, gelb 36.56, violett 37.29. Dieses homogene Keton würde also danach Exaltationen von 0.2—0.3 Einheiten aufweisen und mit diesen unerklärlich hohen Werten sogar den vermutlich enolhaltigen Mono-

¹⁾ Ph. Ch. 51, 516.

²⁾ Die Worte auf S. 3065 Zeile 2 »nach Brühl« sollen natürlich bedeuten: »nach dem Vorgange von Brühl«, nicht »mit den von Brühl berechneten Mittelwerten von CH_2 .«

methyI-acetessigester übertreffen. Und ebenso widerspruchsvoll ist es, daß sich nach Brühl für das homologe reine Keton die umgekehrte Abweichung, nämlich um 0.3—0.4 Einheiten zu niedrige Werte berechnen würden; denn dann wäre die Molrefraktion für diäthyl-acetessigsäures Äthyl:

Ber. rot 49.81, gelb 50.18, violett 51.06.

Gef. » 49.55, » 49.78, » 50.78.

Dieser Widerspruch zwischen der obigen Rechnung und der Beobachtung zeigt also, daß die von Auwers benutzten Brühlschen Refraktionsäquivalente für Acetessigester-Derivate nicht richtig sind, da hiernach die Molrefraktionen von zwei Homologen um 0.5—0.7 Einheiten differieren würden.

Bedient man sich aber, wie wir es getan haben, der aus den homologen Keto-acetessigestern ermittelten Werte, so werden die refraktometrischen Beziehungen zwischen denselben Stoffen ganz normal; denn man erhält alsdann z. B. für die Grundsubstanz, den Keto-acetessigester, identische Werte, gleichviel von welchen Homologen sie abgeleitet werden:

1. Mol.-Ref. von diäthyl-acetessigsäurem Äthyl $-4\text{CH}_2 =$ keto-acetessigsäures Äthyl

rot	49.51	violett	50.73	Dispersion	1.22
-4CH_2	<u>17.48</u>	»	<u>17.92</u>	»	<u>0.44</u>
Keto-acetessigester	32.03		32.81		0.78

2. Mol.-Refr. von dimethyl-acetessigsäurem Methyl $-\text{CH}_2 =$ keto-acetessigsäures Äthyl

rot	36.33	violett	37.29	Dispersion	0.90
$-\text{CH}_2$	<u>4.37</u>	»	<u>4.48</u>	»	<u>0.11</u>
Keto-acetessigester	32.02		32.81		0.79

Unsere angeblich falschen Werte und Rechnungen sind also nicht nur prinzipiell, sondern auch praktisch richtiger als die von Auwers. Ähnliches gilt auch für die anderen, von ihm als Fehler bezeichneten Abweichungen¹⁾.

¹⁾ Nur bei der in der Anmerkung auf S. 3065 behandelten Berechnung der Enolwerte aus Äthoxy-crotonester ist uns ein Versehen untergelaufen, indem zur Bestimmung der von Brühl nicht ermittelten Molrefraktion für Violett die Moldispersion von 0.94 irrtümlich zur Molrefraktion für Gelb (statt zu der für Rot) addiert und hierdurch noch eine Ziffer bei der Korrektur verändert worden ist. Hierdurch wird aber nichts wesentliches geändert. — Daß in der Tabelle II auf S. 3065 für Mol.-Refr. violett 35.81 statt 35.85 steht, ist als Schreib- oder Druckfehler daran zu erkennen, daß die in derselben Tabelle richtig angegebene Moldispersion nicht mit dem Werte 35.81, sondern mit 35.85 erhalten wird.

Und wenn auch zuzugeben ist, daß ich versäumt habe, auf meine richtigere Berechnungsart hinzuweisen, so wäre es wohl noch mehr von Auwers zu erwarten gewesen, sich über die Ursache der sehr zahlreichen (in zwölf Fällen) vorhandenen Differenzen vor deren öffentlicher Charakteristik als eine »allerorten zutage tretende Flüchtigkeit« zu informieren — wodurch sich seine Angriffe ebenso wie deren Zurückweisung erübrigt hätten.

Dadurch, daß solche Differenzen überhaupt möglich sind, wird auch die von mir gegenüber Auwers hervorgehobene Unsicherheit des Fundaments der Refraktionsmethode von neuem bestätigt. Es läßt sich aber auch zeigen, daß Auwers selbst derartige Widersprüche und Unrichtigkeiten bei seiner Polemik untergelaufen sind, die ihn am wenigsten zu dem Vorwurfe mangelnder Sachkenntnis¹⁾ und Flüchtigkeit mir gegenüber berechtigen.

So behauptet Auwers sowohl Eisenlohr als auch mir gegenüber (l. c. S. 3527), gewisse refraktometrische Unstimmigkeiten dadurch erklären zu können, daß eine *gem.*-Diäthylgruppe in der Regel das Brechungsvermögen etwas erniedrigt und deswegen auch der aus dem Brechungsvermögen der Dialkyl-acetessigester abgeleitete Wert für M_α des Acetessigesters entsprechend etwas niedriger ausfallen mußte. Letzteres ist unrichtig; denn eine *gem.*-Dimethylgruppe erhöht gerade umgekehrt wie die Diäthylgruppe die Refraktion und läßt deshalb die Refraktion des Acetessigesters etwas zu hoch ausfallen — was aber von Auwers nicht berücksichtigt worden ist, obgleich die Zahlen der beiden Homologen von ihm selbst (l. c. S. 3526) berechnet werden. Durch diese zwischen zwei echten Homologen (Dimethyl- und Diäthyl-ester) bestehende refraktometrische Abnormalität wird die Unsicherheit bei der Berechnung der Refraktionsäquivalente am besten charakterisiert: Mit Hilfe von sogenannten normalen Stoffen, auf welche die Äquivalente stimmen, werden die »Normaläquivalente« berechnet; aber solche Stoffe, die sich dem nicht fügen, werden ohne jeden Grund ausgeschaltet, so daß sich dann, wie in den obigen

¹⁾ Auwers will es auch auf meine Unkenntnis spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten zurückführen (l. c. S. 3526), daß ich bei meinem Hinweise auf die Abhängigkeit der Molrefraktion des Acetessigester-Enols von der Berechnungsart den exaltierenden Einfluß der konjugierten Doppelbindungen vernachlässigt habe. Auch dies ist unrichtig. Ich brauche hierfür nur den folgenden Satz von S. 3065 zu zitieren: »Wie nach Brühl zu erwarten, ist die so (aus Äthoxycrotonester) erhaltene Molrefraktion des ungesättigten Enols viel größer als die des Ketons« — woraus hervorgeht, daß ich diese Differenzen je nach der Berechnungsweise als Kenner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten vorausgesehen habe.

Fällen, sogar für echte Homologe Exaltationen oder Erniedrigungen ergeben würden. Auch die an sich sehr verdienstvolle »Neuberechnung der Atomrefraktionen« von Eisenlohr¹⁾, durch deren Werte übrigens fast genau die obigen Resultate erhalten werden, hat sich hiervon nicht freimachen können. So mußten z. B. (l. c. S. 604) bei Berechnung des Wertes der Äthylenbindung die Allylderivate ohne Grund eliminiert werden.

Die Refraktionsäquivalente variieren also doch mit der Körperklasse, und meine »verblüffend wirkende Schlußfolgerung« von der geringen Genauigkeit der refraktometrischen Methode war daher ebenso berechtigt, wie mein Hinweis auf deren (allerdings zu scharfe) Kritik durch Rudorff. In weiterer Bestätigung dessen zeigt sich die Unsicherheit dieser Methode insbesondere bei der Berechnung von Gleichgewichten z. B. daran, daß der von L. Knorr aus dem Brechungsindex zu 2% geschätzte Enolgehalt des homogenen Acetessigesters nach Auwers je nach der Berechnungsart bis ca. 15%, wahrscheinlich aber ca. 8—9% beträgt (l. c. S. 3532). Und ihre Unsicherheit für ihre Konstitutionsbestimmungen wird am besten dadurch illustriert, daß nach Willstätter²⁾ »Molekularrefraktionen bei der Konstitutionsfrage des Cyclooctatetrens, (also der ungesättigten *cyclo*-Kohlenwasserstoffe), außer Betracht bleiben müssen«. Denn wenn auch Auwers diese Tatsache durch die ad hoc gemachte Annahme eines »neuen Typus der neutralen Konjugation« umschreibt³⁾, so ist doch danach die von ihm mir gegenüber betonte »Zuverlässigkeit und Genauigkeit, mit der die Refraktionsmethode auch die Anwesenheit von Konjugationen usw. anzeigt« (l. c. S. 3541) tatsächlich gar nicht vorhanden.

Wenn schließlich Auwers (l. c. S. 3536) bei Nachprüfung meiner wiederholt konstant gefundenen Refraktionswerte in Hexan bisher nur schwankende Werte erhielt, so muß dieser Mißerfolg von der mangelnden Reinheit seiner Lösungen, und zwar wahrscheinlich des Hexans, herrühren, dessen optische Reinheit sich ebenfalls refraktometrisch viel schwerer als durch Absorption feststellen läßt.

Gegenüber der abfälligen Kritik von Auwers der (ihm übrigens nicht einmal bekannten) Absorptionsmethode und ihrer von mir am Acetessigester erhaltenen Resultate gilt Folgendes:

Meine Angabe, daß »homogener Acetessigester sehr stark enolisiert ist«, dient Auwers zur Stütze für die Behauptung (l. c. S. 3525), daß die Absorptionsmethode zu einem »entgegengesetzten Ergebnis« geführt habe, wie die Refraktionsmethode. Diese Behauptung ist ebenso ungerechtfertigt wie unverständlich. Denn erstens konnte sich meine

¹⁾ Ph. Ch. 51, 585.

²⁾ B. 44, 3423 [1911].

³⁾ B. 44, 3690 [1911].

obige Angabe natürlich nur gegen die damals allein zu widerlegende Annahme Brühls richten, daß der homogene Ester ein homogenes Keton sei; zweitens enthält er gerade nach Auwers neuester Berechnung doch 8–15 % Enol, was mindestens kein »entgegengesetztes Ergebnis« ist¹⁾.

Weiter soll nach Auwers »die Richtigkeit des Satzes von Hantzsch — daß sich durch die Absorptionsmethode Lösungsgleichgewichte am einfachsten und sichersten nachweisen lassen — stark zu bezweifeln sein« (l. c. S. 3537). Demgegenüber muß Auwers an folgende Tatsachen erinnert werden: Erstens sind die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters durch die Refraktionsmethode von Brühl überhaupt nicht erkannt, wohl aber durch die Absorptionsmethode zuerst nachgewiesen worden. Zweitens stimmen die so erhaltenen quantitativen Resultate mit denen der auch nach Auwers wohl genauesten chemischen Methode von Kurt H. Meyer auch jetzt noch besser überein, als mit den erst nachträglich refraktometrisch berechneten Zahlen. Drittens sind z. B. die durch die Absorptionsmethode nachgewiesenen Lösungsgleichgewichte der isomeren Pyridiniumsalze²⁾ gleich denen der isomeren Nitrokörper³⁾ refraktometrisch überhaupt nicht zu bestimmen, da es sich meist um verdünnte Lösungen handelt und nach Auwers eigener Angabe (l. c. S. 3539) »Lösungsmittel die Refraktion der gelösten Stoffe in einer vorläufig ganz unkontrollierbaren Weise beeinflussen« —, was übrigens nach meinen Versuchen wenigstens für Hexanlösungen nicht gilt. Die Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber den Tautomerie-Problemen liegt gerade darin, daß die Absorption konstitutiv unveränderlicher Stoffe durch die heterogensten Lösungsmittel nur wenig verändert wird, so daß durch Veränderungen der Absorption der nächst verwandten, aber tautomeren Stoffe in verschiedenen Medien der isomerisierende Einfluß der letzteren und damit die Lage von Lösungsgleichgewichten graphisch in einer Anschaulichkeit und Vollständigkeit dargestellt werden kann, wie sie tatsächlich von keiner anderen Methode erreicht wird.

¹⁾ Wenn Auwers einen Widerspruch daraus konstruieren will, daß ich angeblich selbst für den homogenen Ester Molrefraktionen gefunden haben soll, die mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen (l. c. S. 3525), so ist das ebenfalls nicht richtig. Ich habe vielmehr (l. c. S. 3065) gezeigt, daß die mit Hilfe der Refraktionsäquivalente und die aus den Dialkylestern ermittelten Refraktionen weit außerhalb der Fehlergrenzen von einander differieren (z. B. für M.R_A um 0.50 Einheiten), während der gefundene Wert dazwischen liegt. Zufolge dieser Diskrepanz konnte ich refraktometrisch überhaupt keine sicheren Schlüsse auf den Enolgehalt ziehen, sondern war hierin nur auf die Absorptionsmethode angewiesen.

²⁾ B. 44, 1783 [1911].

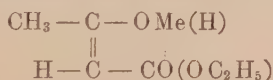
³⁾ B. 45, 85 [1912].

Wenn Auwers die Absorptionsmethode durch den Hinweis auf die angeblich zwischen Baly und mir bestehenden Differenzen in der Deutung ihrer Resultate in Mißkredit bringen will, so sind diese Differenzen nicht der Methode zur Last zu legen, sondern der mangelnden Kenntnis des Sachverhaltes von Auwers.

Erstens hat Baly gar nicht, wie Auwers (l. c. S. 3538) sagt, aus dem Ultraviolettpektrum des Äthyl-acetessigesters geschlossen, daß dieser Ester in Alkohol als homogenes Keton gelöst sei, sondern er hat dies willkürlich angenommen, aber, wie ich gerade durch die Absorption der Dialkyl-acetessigester zeigen konnte, nicht mit Recht.

Zweitens wird der Tatbestand betreffend das Natracetessigesters von Auwers unrichtig dargestellt. Denn Balys ursprüngliche Auffassung, daß dessen Selektivabsorption durch einen Schwingungswechsel (Isorrhopsis) zwischen Keto- und Enolform hervorgerufen werde, ist durch mich, und zwar wieder mit Hilfe der Absorptionsmethode, definitiv widerlegt und das angebliche Isorrhopsis-Phänomen auf Hydrolyse zurückgeführt worden.

Die weitere Behauptung, es sei »ein Irrtum von Hantzsch, daß durch seine Untersuchungen die Existenz einer *aci*-Form



nachgewiesen sei« (l. c. S. 3540) beruht auf einem Irrtum von Auwers. Für nachgewiesen halte ich nur die konstitutive Verschiedenheit zwischen der im Äthoxy-crotonester fixierten »einfachen« (vielleicht *trans*-)Enolform mit allgemeiner Absorption und der in den Salzen vorhandenen *aci* Form oder »konjugierten« Enolform mit stark selektiver Absorption — eine Auffassung, die durch die weitgehende Parallele zwischen Acetessigester- und Nitro-Derivaten inzwischen bestätigt worden ist¹⁾. Niemals habe ich aber den von Auwers vermißten »Beweis« für die obige Nebervalenzformel erbringen wollen; ich erblicke in ihr nur den relativ besten Ausdruck für konstitutive Änderungen, die sich durch Struktur- und Stereoformeln nicht mehr darstellen lassen, also im obigen Falle für die Bindung des positiven Metalls an beide ungesättigte Carbonylsauerstoffatome. Daß die einfache Salzbildung, bzw. die in der Gruppe C:C.OMe nach H. Ley vorhandene Lockerung der Kohlenstoff-Valenz-Elektronen die stark selektive Absorption des Natracetessigesters nicht genügend erklärt, wird auch dadurch sehr wahrscheinlich, daß die analoge einfache *aci*-Nitrogruppe in den »enolisierten« Nitroparaffinen tatsächlich

¹⁾ B. 45, 105 [1912].

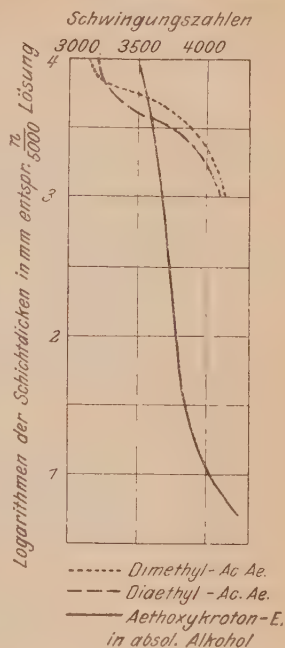
nur schwach allgemein absorbiert und erst mit einer zweiten ungesättigten, z. B. Carbonyl-Gruppe, die stark selektiv absorbierenden »konjugierten« Salze erzeugt. Der Einwurf von Auwers, daß derartige Sechsringe als Analoga gewisser hydroaromatischer Verbindungen (?) eher ein geringeres Brechungsvermögen besitzen sollten, als die einfache Enolform, steht jetzt mehr als je in der Luft, seitdem inzwischen die refraktometrisch unerklärliche Tatsache aufgefunden worden ist, daß der konjugierte Achtring des Cyclooctatetrens refraktometrisch viel indifferenten ist als der Sechsring des Benzols. Hierdurch wird sogar wahrscheinlich, daß die refraktometrische Exaltation in konjugierten Sechsringen ihr Maximum erreicht.

Zuletzt sollen nach Auwers (l. c. S. 3540) auch im allgemeinen nicht nur die »Spekulationen, die Hantzsch über die Natur des Acetessigesters angestellt hat«, sondern auch die aus refraktometrischen Messungen gezogenen Folgerungen über die Derivate der Nitrophenole, Phenolaldehyde und Oxyazokörper »zum größten Teil in der Luft schweben« (l. c. S. 3540). Aus dieser Behauptung folgt nur, daß Auwers das Ergebnis meiner anderen zahlreichen optischen Arbeiten, namentlich über die Chromoisomerie der Salze aus Nitrophenolen, Phenolaldehyden bzw. Phenolcarbonsäureäthern und Oxyazokörpern, aus Violursäure und anderen Oximidoketonen sowie die der Alkylpyridoniumsalze vollständig ignoriert. Denn diese Chromoisomerie ist deshalb höchstwahrscheinlich als Valenzisomerie aufzufassen, weil die sich hieraus ergebenden Nebenvalenz-Formeln die Isomerieverhältnisse und das chemische Verhalten aller dieser ganz verschiedenen Körperklassen angehörenden Verbindungen einfach und einheitlich darzustellen, also bis zu einem gewissen Grade zu erklären vermögen. Die Salzbildung des Acetessigesters erscheint danach nur als ein Spezialfall dieser weitverbreiteten Phänomene. Deshalb kann ich über den letzten gegen mich gerichteten Ausspruch von Auwers (l. c. S. 3541), daß es »verfehlt ist, jede auffallende Einzelbeobachtung sofort gewaltsam zu erklären und eine ad hoc gebildete Idee dann als den gewünschten Beweis anzusehen«, hinweggehen.

Wenn Auwers am Schluß seiner Arbeit (l. c. S. 3542) die Bezeichnung Spektrochemie nur für die Refraktionsmethode reserviert wissen will, so ist dies sachlich nicht zu begründen. Denn beide optische Methoden ergänzen einander und führen trotz ihrer Verschiedenheit zu analogen Ergebnissen, so daß z. B. nach meinen Untersuchungen den Veränderungen und Abnormitäten der Refraktion bisher auch stets solche der Absorption entsprechen. Dies läßt sich bis ins einzelne verfolgen; so gerade an den Dialkyl-acetessigestern. Denn die oben von mir behandelte refraktometrische Abnormität zwischen Dimethyl- und Diäthyl-

Ester zeigt sich laut beistehender Tafel auch in ihrer Absorption: Die Kurven der beiden Homologen sind nicht, wie in normalen Fällen, einander parallel und fast identisch, sondern verlaufen getrennt und kreuzen sich sogar. Aber auch hier zeigt sich wieder die Überlegenheit der Absorptionsmethode. Denn da die im Äthoxy-crotonester fixierte Enolform im äußersten Ultraviolett mehrere hundert Mal so stark absorbiert (was in der Tafel nur wegen der logarithmischen Verkürzung des Netzes nicht zum Ausdruck kommt), so fällt die optische Verschiedenheit der Dialkylester bei Berechnung der optischen Konstanten und der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters als Fehlerquelle weit weniger ins Gewicht, als bei der auch hier viel enger begrenzten refraktometrischen Methode.

Die beiden optischen Methoden gehören daher, trotz der Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber Tautomerieproblemen und trotz dem Schlußwort von Auwers, »daß man sie nicht in einen Topf werfen darf«, doch zusammen.



74. H. Simonis und C. Kirschten: Über dihalogenierte Indone.

(Eingegangen am 15. Februar 1912.)

Im Jahre 1898 hat C. Liebermann¹⁾ teils allein, teils in Gemeinschaft mit Schülern eine Reihe prächtiger Farbenreaktionen und Farbstoffe erhalten, indem er Malonsäureester, Acetessigester und ähnliche Verbindungen auf gebromte Chinone und Indone wirken ließ. Namentlich hat er in dieser Hinsicht auch das Dibrom-indon, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CBr \\ < \\ CO \end{smallmatrix} CBr$, untersucht und festgestellt, daß die leichte Ersetzbarkeit des Bromatoms in solchen Verbindungen die

¹⁾ B. 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 566, 2418, 2425 [1900].

Folge davon sei, daß die Gruppe $-\text{CBr}:\text{CBr}.\text{CO}-$ ¹⁾ einem geschlossenen Ring angehört. Diese Regel erwies sich in allen untersuchten Fällen als berechtigt, doch fehlte es bisher an Unterlagen dafür, daß tatsächlich das CO-Radikal in der erwähnten Gruppierung die Labilität des Broms verursache.

Da mit Hilfe der Barbier-Grignardschen Reaktion Carbonylgruppen (auch solche in Ringsystemen) sich jetzt in tertiäre Alkoholgruppen umwandeln lassen, konnte man mit Hilfe des Grignardschen Reagens die charakteristische Dibrom-enon-Gruppe in die Dibrom-enol-Gruppe verwandeln. Falls diese Verbindungen nun mit Natrium und Malonestern nicht mehr jene prächtigen Farbreaktionen zeigten, war dadurch die von Liebermann aufgestellte Regel bestätigt. Allerdings war zu befürchten, daß die Reaktionen an der Carbonylgruppe beeinträchtigt bzw. die zu erwartenden Verbindungen verunreinigt werden würden durch Nebenreaktionen des labilen Broms im Dibromindon.

Die Herstellung des Dibromindons geschah nach einem Vorschlage Lansers²⁾ derart, daß die beiden isomeren Phenyl-propionssäure-dibromide der Destillation mit Phosphorpentoxyd im Vakuum unterworfen wurden³⁾. Man erhält schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 123° in einer Ausbeute von 65 %.

Um zu untersuchen, ob Dibromindon imstande wäre, mit Magnesium nach Art der Halogenaryle zu reagieren, wurden zweckdienliche Versuche in der Art zur Darstellung von Grignardschen Lösungen ausgeführt, doch konnte nur bei Anwendung von »aktiviertem« Magnesium eine Verminderung des letzteren gravimetrisch festgestellt werden, und auch hier führte die Reaktion nur zu unbrauchbaren Harzen.

Bei dem Versuch, die Einwirkung des Magnesiums mittels Äthylbromid in Gang zu bringen, erzielten wir zwar nicht den gewünschten Reaktionsverlauf, konnten aber die Beobachtung machen, daß eine dem Äthylmagnesiumbromid äquivalente Menge des Dibromindons mit diesem in Reaktion gegangen war, woraus folgte, daß unsere weitere Absicht, fertiges Grignardsches Reagens auf Dibromindon zur Einwirkung zu bringen, sich realisieren lassen würde:

In einem Literkolben mit eingeschliffenem Kugelhühler wurden 10 g Dibromindon in absolutem Äther gelöst und dann eine Lösung von 5.8 g Methyljodid und 0.92 g Magnesium in 25 ccm Äther schnell

¹⁾ Brom für Halogen im allgemeinen gesetzt.

²⁾ B. **32**, 2477 [1899].

³⁾ Die genaue Arbeitsweise ist in der Dissertation C. Kirschten, Berlin, Univ. 1912, beschrieben.

hinzugegossen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht, das Reaktionsprodukt wie üblich zer-
setzt, die ätherische Lösung vom Wasser abgehoben und vom freien
Jod durch Schütteln mit Bisulfit befreit. Nach dem Abdestillieren des
Äthers wurde das rotbraun gefärbte Rohprodukt (10.8 g) aus abso-
luten Alkohol umkrystallisiert.

Hierbei schieden sich zwei Substanzen ab: eine braune
und eine weiße. Die Trennung derselben gelang mittels Alkohol, in
welchem die braune Substanz schwerer löslich ist als die weiße. Aus
einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung schied sich über
Nacht nur die braune Substanz ab, und zwar in sehr schön aus-
gebildeten, rotbraunen, kurzen stumpfen Prismen vom Schmp. 157.5
—158°. Als die alkoholische Lösung auf die Hälfte eingengt wurde,
schieden sich weitere Mengen der rotbraunen Substanz vom Schmp.
154—155° aus. Als nunmehr die etwas angewärmte alkoholische
Lösung mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt wurde, fiel
hauptsächlich die weiße Substanz aus, die, aus verdünntem Alkohol
mehrmals umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte, weiße Täfelchen
bildete, die scharf bei 126.5° schmolzen. Die Ausbeuten betrugen:
braune Substanz (Schmp. 157.5—158°): 1.5 g und (Schmp. 154—155°):
0.3 g, weiße Substanz (Schmp. 126.5—127°): 3.7 g.



Gestützt auf die Tatsache, daß eine Carbonylgruppe im Ring-
system im allgemeinen eine Färbung der Substanz veranlaßt und auch
die erhaltene größere Ausbeute der weißen Täfelchen berücksich-
tigend, vermuteten wir in diesen den erwarteten tertiären Alkohol,
was die Analysen auch bestätigten.

0.2002 g Sbst.: 0.2092 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.1873 g
AgBr.

C₁₀H₈Br₂O. Ber. C 39.43, H 2.64, Br 52.60.
Gef. » 39.53, » 2.96, » 52.85.

Die weißen Täfelchen waren jodfrei, zum Unterschied von der
braunen Substanz, wie weiter unten ausgeführt werden wird. Der
Körper löste sich in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich
leicht, in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien dagegen gar nicht.



Schon beim vorsichtigen Erwärmen der trocknen braunen Sub-
stanz im Reagensröhrchen traten Joddämpfe auf. Dieser Befund

zeigte eine Nebenreaktion auf Grund der Labilität eines Bromatoms an. Der Körper konnte ein Bromjodindon eventl. auch Bromjodmethylindenol sein. Die Analyse ergab, daß in den braunen Prismen das schon bekannte und in der Literatur verzeichnete Bromjodindon vorliegt.

0.2042 g Sbst.: 0.2425 g CO_2 , 0.0277 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 0.1913 g $\text{AgBr} + \text{AgJ}$. — 0.2406 g Sbst.: 0.1694 g AgJ , 0.1375 g AgBr .

$\text{C}_9\text{H}_4\text{BrJO}$. Ber. C 32.25, H 1.20, Hal 61.77, J 37.90, Br 23.87.

Gef. » 32.39, » 1.51, » 62.04, » 38.04, » 24.32¹⁾.

Dadurch war erwiesen, daß das eine Bromatom des Dibromindons mit Hilfe des Alkylmagnesiumjodids durch Jod ersetzt worden war und gleichzeitig auch die Liebermannsche Regel bestätigt, daß die Gruppe $-\text{CO}.\text{CBr}:\text{CBr}-$ im geschlossenen Ring ein labiles Bromatom besitze. Wir konnten nachweisen, daß das 2-Bromatom ersetzt ist, die Verbindung also die angegebene Konstitution eines 1-Brom-2-jodindons hat (s.u.). Die braunen Prismen sublimieren von 80° an unter teilweiser Zersetzung und zeigen leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Schmp. 158° ²⁾. Ausbeuten: Aus 10.8 g Rohprodukt (fast theoretische Menge) konnten im allgemeinen nur 1.5 g Bromjodindon und 3.7 g Dibrom-methylindenol gewonnen werden; doch gelang es, die Ausbeute an letzterem auf 72 % zu steigern durch Vergrößerung der Menge des Grignardschen Reagens auf 9 Äquivalente und andererseits durch Anwendung von Methylbromid (statt -jodid), da hier kein Bromjodindon entstehen konnte.

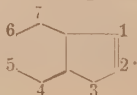


Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Dibrommethylindenol konnte durch ihren Ersatz durch Brom und durch die Acetylierung bewiesen werden.

¹⁾ Die Halogene wurden nach der sehr brauchbaren Methode von Baigny und Chavanne getrennt; vergl. Ch. Z. 1911, Nr. 50, 450, ferner Weyls Handbuch Bd. 2, S. 1366.

²⁾ Nach den Angaben von Roser und Haselhoff (A. 247, 147) soll das von ihnen aus Dibromindon und Jodkalium hergestellte Bromjodindon bei 163° schmelzen, würde also dem unserigen isomer sein. Die nach der Angabe der Genannten hergestellte Substanz erwies sich aber mit der unserigen als völlig identisch. Der Schmelzpunkt betrug scharf 158° .

³⁾ Bezifferung der Indenderivate:



3 g Dibrom-methylindenol wurden in einer Stöpselflasche mit 60 g 33-proz. Eisessig-Bromwasserstofflösung gelöst. Nach kurzer Zeit setzte eine Abscheidung von kleinen, gelblichen Prismen ein. Nach zweitägigem Stehen wurden sie abgenutscht und auf Bromreaktion ausgewaschen. Ausbeute 2.6 g = 72 %. Schwachgelbe, gut ausgebildete Prismen von unangenehmem Geruch. Schmp. 78°.

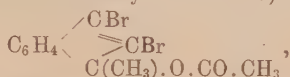
0.2000 g Sbst.: 0.2437 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.2301 g AgBr.

C₁₀H₇Br₃. Ber. C 32.71, H 1.92, Br 65.36.

Gef. » 33.23, » 2.21, » 65.24 (i. S. 100.68%).

Außerordentlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Das Acetat des Dibrom-methyl-indenols,



wurde nach Liebermanns Acetylierungsmethode hergestellt mit der als erforderlich erkannten Modifikation, daß das Acetyliergemisch 1/4 Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach dem Aufnehmen in Alkohol und Wasser schied sich das Acetylprodukt sogleich in schöner Form ab.

Weiß, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 82°. Ausbeute 53 %.

0.2053 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.1430 g AgBr.

C₁₂H₁₀O₂Br₂. Ber. C 41.63, H 2.91, Br 46.21.

Gef. » 41.82, » 3.07, » 46.10.

Dibrom-methyl-indenol-dibromid, C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CBr}_2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{CBr}_2 \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3,$

wurde hergestellt zum Beweise der Doppelbindung im Fünfring des Dibrom-methylindenols.

1 g Dibrommethylindenol (in Chloroform) und 0.53 g Brom ergaben 1.35 g eines öligen Dibromids, das an der Luft Bromwasserstoff abspaltete und deshalb unmittelbar nach dem Trocknen (ohne Wärme!) der Analyse unterworfen wurde:

0.1695 g Sbst.: 0.2730 g AgBr.

C₁₀H₈Br₄O. Ber. Br 68.93. Gef. Br 68.54.

In Ligroin schwer löslich.

Untersuchungen der Labilität der Bromatome in der .CBr:CBr.C(OH)<-Gruppe.

Eine Reihe von Kondensationsversuchen, die bezweckten, zu erkennen, ob die Dibromenol-Gruppe ein ebenso labiles Bromatom besäße wie die Dibromenon-Gruppe, führte zum Nachweis des Gegen-

teils, denn weder Jodkalium war imstande, ein Brom durch Jod zu ersetzen, noch gelang es, malonesterartige Verbindungen mit Hilfe von Natriumäthylat mit dem Dibrommethyliindenol zu kondensieren — eine Reaktion, die beim Dibromindon selbst zu den erwähnten prächtigen Farbenscheinungen führt und den Vorteil großer Empfindlichkeit besitzt. Selbst basische Körper, wie Benzylamin, vermögen nicht, das Brom zu eliminieren. Die mehrfach erwähnte Liebermannsche Regel findet dadurch eine Bestätigung, und es ist der Nachweis erbracht, daß die Labilität des Broms durch die CO-Gruppe bedingt ist.

Ortsbestimmung der Halogenatome im Brom-jod-indon.

Dem durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Dibromindon oder auch nach Roser und Haselhoff erhaltenen Bromjodindon konnten zwei Formeln zugesprochen werden:



Zur Entscheidung kondensierten wir zunächst das Bromjodindon mit aromatischen und aliphatischen Aminen, in der Annahme, daß hierbei das Jod, das schon das labilere Bromatom ersetzt hatte, eliminiert werden würde, und wir so zu einem seiner Konstitution nach bekannten, amidierten Dibromindon kommen würden oder aber zu dem isomeren, woraus wir dann einen sicheren Schluß auf die Konstitution des Bromjodindons hätten ziehen können. Leider verliefen diese Reaktionen anders: es wurde regelmäßig nicht das Jod, sondern das Brom eliminiert, und wir erhielten bisher unbekannte amidierte Jod-indone.



2 g Bromjodindon wurden in absolutem Alkohol angeschlämmt und in der Wärme mit 1.4 g (2 Mol. = 1.28) Benzylamin versetzt. Nach einiger Zeit gingen die Bromjodindon-Krystalle in Lösung, und über Nacht schieden sich lange, lebhaft rot gefärbte Nadeln aus. Diese Nadeln waren im Gegensatz zum Benzylamido-bromindon, das wir zum Vergleich aus Dibromindon herstellten und das orange-rot ist, ausgesprochen lebhaft rot gefärbt und zeigten einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. Die Anwesenheit von Jod in der Substanz konnte schon beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensröhrchen durch das Auftreten von Joddämpfen nachgewiesen werden. Nach mehr-

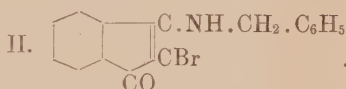
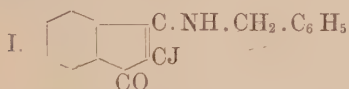
fachem Umkrystallisieren schmolzen die Nadeln bei 138° (zu einer schwarzen Masse). Ausbeute: 1.2 g.

0.1841 g Sbst.: 0.3548 g CO_2 , 0.0551 g H_2O . — 0.1802 g Sbst.: 6.6 ccm N (21° , 758 mm). — 0.1949 g Sbst.: 0.1264 g AgJ).

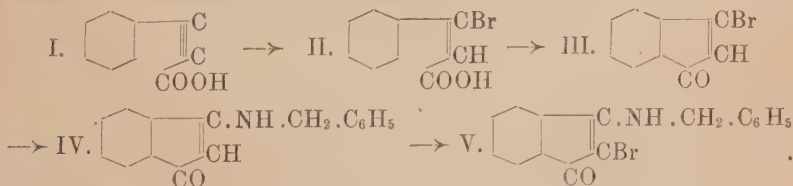
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O JN}$. Ber. C 53.18, H 3.35, N 3.88, J 35.16.

Gef. » 52.51, » 3.32, » 4.18, » 35.03.

Die Nadeln lösten sich leicht in Aceton, Chloroform, beim Erwärmen auch in Alkohol, Eisessig, Benzol; sie waren schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Konstitution dieses Benzylamido-jodindons konnten wir vollständig aufklären, und zwar liegt hier das 1-Benzylamido-2-jod-indon (I) vor; denn es gelang uns, dieselbe Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich durch Einwirkung von Jodkalium auf das von Schloßberg hergestellte Benzylamido-brom-indon, dessen Konstitution (II) festgelegt ist²⁾:



Wir verfahren derart, daß wir das Dibromindon nach den Angaben Schloßbergs mit Benzylamin kondensierten. Das gewonnene 1-Benzylamido-2-brom-indon ließen wir in absolut-alkoholischer Lösung mit Jodkaliumkrystallen reagieren. Beim Kochen der Lösung zerfiel das Jodkalium unter Abscheidung von Bromkaliumkryställchen. Aus dem Filtrat krystallisierte eine Substanz aus, die denselben Schmelzpunkt, dasselbe sehr charakteristische Aussehen und dieselben Eigenschaften, wie das nach der ersten Methode erhaltene Benzylamido-jodindon besaß; letzteres ist demnach also auch 1-Benzylamido-2-jod-indon. Daraus folgt auch für das Bromjodindon, daß es 1-Brom-2-jod-indon (s. oben) ist. Um einen weiteren Beweis für die Konstitution des 1-Benzylamido-2-brom-indons (V) zu erbringen, wollten wir das von Schloßberg aus Phenylpropionsäure-hydrobromid (II) hergestellte 1-Benzylamido-indon (IV) bromieren:



¹⁾ Nach Baubigny und Chavanne.

²⁾ Schloßberg, B. **33**, 2428 [1900]; ferner entsprechende Chlorverbindung, Lanser und Wiedermann, B. **33**, 2423 [1900].

Die Bromierung ergab nun aber ein unerwartetes Resultat: es wurde der Benzylamin-Rest erst abgespalten, und wir erhielten nicht das 1-Benzylamido-2-bromindon, sondern ein dem bisher einzig bekannten 1,2-Dibromindon isomeres Dibromindon. Wir konnten beweisen, daß in diesem das eine Bromatom sich im Fünfring in 1-Stellung und das zweite sich im Benzolkern befindet.



Die Bromierung des Benzylamido-bromindons wurde in der Siedehitze mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung ausgeführt. Die Reaktion setzte erst nach längerem Kochen ein, und sie konnte nicht nur an der Abscheidung eines feinen, krystallinischen Niederschlages, sondern auch am Auftreten weißer Nebel von Bromwasserstoff konstatiert werden. Nach zweistündigen Kochen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und an seinen Eigenschaften (Schmp. 206°) als Benzylamin-bromhydrat¹⁾, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$, erkannt. Das Filtrat wurde eingedampft, der rotbraune Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der konzentrierten Lösung lange Nadeln von weißer, etwas rötlich-brauner Farbe ab. Abgesehen von der Farbe sahen sie dem 1,2-Dibromindon nicht unähnlich, zeigten aber unter dem Mikroskop daehförmig abgeschrägte Längsflächen. Bei der qualitativen Untersuchung wurde festgestellt, daß sie keinen Stickstoff, wohl aber noch Brom enthielten. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 177° (das bekannte Dibromindon schmilzt bei 123°). Die folgende Analyse zeigt, daß in den Nadeln ein neues Dibromindon vorliegt.

0.1857 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.1500 g Sbst.: 0.1949 g AgBr.

$C_9H_4Br_2O$. Ber. C 37.52, H 1.39, Br 55.53.

Gef. » 37.33, » 2.05, » 55.30.

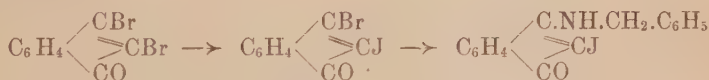
Die Nadeln waren sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin, Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löste in der Kälte, Kalilauge beim Erwärmen. Die Stellung der beiden Bromatome ergibt sich aus folgender Überlegung: Bei der Bromierung des 1-Benzylamido-indons tritt eine Abspaltung von Benzylamin-bromhydrat ein. Sie kann in diesem Falle nur durch Aufnahme von Bromwasserstoff, also nach folgender Gleichung vor sich gehen:



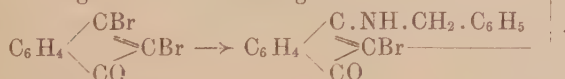
¹⁾ Limpricht, A. 144, 319; Bischoff, B. 30, 3170 [1897].

Es tritt demnach ein Bromatom in die 1-Stellung, dann kann aber das andere Bromatom nicht in 2-Stellung treten, denn sonst hätte sich das schon bekannte Dibromindon vom Schmp. 123° und orangeroter Farbe bilden müssen. Ein zu dem bekannten 1.2-Dibromindon (stereo-[?])isomeres mit der gleichen Stellung der Bromatome ist der Theorie nach nicht möglich. Für das andere Bromatom bleibt demnach keine andere als die 4-, 5-, 6- oder 7-Stellung im Benzolkern. Die Stellung des Bromatoms im Kern wurde wegen der Kostbarkeit des Materials noch nicht ermittelt. Ganz analoge Umsetzungen des Brom-jod-indons wie mit dem Benzylamin führten wir mit dem Äthylamin und mit Anilin durch. In beiden Fällen wurde wiederum das Brom und nicht das Jod durch den Aminrest substituiert. Denn die erhaltenen, schön orangerot gefärbten Verbindungen waren frei von Brom und nur jodhaltig.

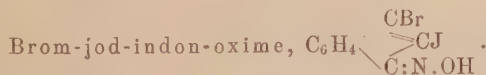
Die Ergebnisse berechtigen zu der Schlußfolgerung, daß in der Kette $CX: CX: CO$ ($X = \text{Halogen}$) eines geschlossenen Ringsystems nicht nur ein Halogenatom, sondern unter Umständen, wie übrigens Liebermann schon nachgewiesen hat¹⁾, beide labil sind, und zwar reagieren beide Bromatome des 1.2-Dibromindons mit nahezu derselben Leichtigkeit, nur mit der Einschränkung, daß jedes der Bromatome bestimmte Gruppen beim Austausch bevorzugt. Dies ist im Vorstehenden für den Benzylaminrest einerseits und für Jod andererseits bewiesen worden:



ferner in umgekehrter Reihenfolge:



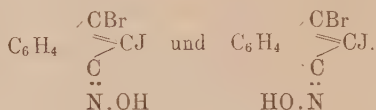
Nach diesem Befunde tritt also das Jod stets an dieselbe Stelle, und zwar ist es für die Reaktionsfähigkeit gleichgültig, ob das andere Bromatom zuvor durch einen Aminrest substituiert ist oder nicht. Das Gleiche gilt umgekehrt auch von den Aminresten.



2 g Bromjodindon werden in wenig Alkohol angeschlämmt und mit 0.6 g (theoret. 0.42 g) Hydroxylaminchlorhydrat mindestens 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die über Nacht ausgeschiedenen gelben Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Da aber unter den Nadeln sich ver-

¹⁾ Liebermann, B. **32**, 923 [1899]; **33**, 567 [1900].

einzelte gelbe, quadratische Tafeln befanden, wurde das Krystallgemisch einer nochmaligen Krystallisation aus möglichst konzentrierter Lösung unterworfen. Hierbei schieden sich zunächst nur die quadratischen Tafeln (0.5 g) vom Schmp. 195—197° aus, während die Mutterlauge wiederum Nadeln ergab (0.6 g), die bei 206° schmolzen. Beide Substanzen erwiesen sich durch die Analyse als das gesuchte Oxim. Die naheliegendste Erklärung für das Auftreten zweier Oxime ist die, daß die beiden in Krystallform und Schmelzpunkt verschiedenen Substanzen stereoisomer sind, und zwar eine *cis-trans*-Isomerie vorliegt:



Analysen der bei 206° schmelzenden Nadeln:

0.1976 g Sbst.: 0.2285 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 0.1785 g Halogensilber. — 0.2992 g Sbst.: 0.2009 g AgJ, 0.1598 g AgBr¹⁾.

C₉H₅BrJNO. Ber. C 30.88, H 1.44, Hal 59.12, J 36.28, Br 22.84.

Gef. » 31.54, » 1.96, » 58.63, » 36.28, » 22.60.

Analysen der bei 202° schmelzenden Tafeln:

0.1863 g Sbst.: 0.2138 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 764.4 mm).

C₉H₅BrJNO. Ber. C 30.88, H 1.44, N 4.00.

Gef. » 31.29, » 1.92, » 4.00.

Die gelben Nadeln waren in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol mit gelber Farbe leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löste die Nadeln mit blutroter Farbe schon in der Kälte, Kalilauge dagegen erst in der Wärme und farblos. Die Tafeln lösten sich schwer in Alkohol, Äther, sehr schwer in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, sie waren unlöslich in Wasser und Ligroin, dagegen leicht löslich in Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure färbte die Tafeln beim Übergießen sofort blutrot und löste sie dann mit roter Farbe, die in der Wärme abbläute. Kalilauge löste farblos.

Brom-jod-indon-[*p*-nitro-phenylhydrazon],



2 g Bromjodindon wurden in Alkohol gelöst und mit 1.2 g *p*-Nitrophenylhydrazin, die ebenfalls in Alkohol gelöst waren, versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot, und nach einigen Minuten krystallisierte eine rötliche Substanz. Unter dem Mikroskop wurde sie als aus winzigen, zu Büscheln geordneten Nadelchen von braunroter Farbe bestehend erkannt. Sie wurden aus Aceton umkrystallisiert und zeigten den Schmp. 212—214°.

¹⁾ Nach Baubigny und Chavanne.

0.1843 g Sbst.: 0.2654 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 0.1006 g AgJ, 0.0796 g AgBr¹⁾.

C₁₅H₉JBrN₃O₂. Ber. C 38.30, H 1.93, J 27.01, Br 17.01.

Gef. » 39.28, » 2.54, » 26.80, » 16.70.

Zum Beweise des Vorhandenseins einer Doppelbindung bei dem mit Hilfe der Grignardschen Reaktion hergestellten Brom-jod-indon versuchten wir denselben Weg einzuschlagen, wie beim Dibrom-methylindonol, nämlich die Doppelbindung durch Addition von Brom abzusättigen; wir erhielten aber nicht das erwartete Bromjodindon-dibromid, sondern infolge Resubstitution des Jods durch Brom bei Anwendung von überschüssigem Brom, das schon von Roser und Haselhoff aus Dibromindon hergestellte Dibromindon-dibromid; mit genau einem Molekül Brom entstand sogar das Dibrom-indon selbst²⁾.



Der Ansatz wurde in diesem Falle mit folgenden Gewichtsverhältnissen gemacht: 10 g Bromjodindon, 1.44 g Magnesium, 8.5 g Methyljodid. Das Bromjodindon ist in Äther bedeutend schwerer löslich als das Dibromindon. Es wurde daher zu dem Methylmagnesiumjodid durch einen Tropftrichter teils gelöst, teils feinst pulverisiert zugesetzt. Beim Zusammentreten der beiden Reaktionskompetenten trat sofort die Reaktion ein, die sich an dem Auftreten der für alle ähnlichen Reaktionen mit halogenierten Indonen typischen bordeauxroten Färbung kundtat; gleichzeitig schied sich eine rötliche Substanz ab. Selbst das in festem Zustand (in großen Krystallen) zugesetzte Bromjodindon reagierte momentan, was aus der sofortigen Lösung zu ersehen war. Nach 1/2-stündigem Kochen wurde die Mischung in der üblichen Weise aufgearbeitet und der schwach gelbgefärbte Ätherrückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich fast weiße Blättchen vom Schmp. 137° abschieden.

Ausbeute 8.5 g = 81 %. Die Anwesenheit von Jod konnte schon beim Erhitzen der Substanz im Reagensrohr erkannt werden.

0.2053 g Sbst.: 0.2584 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.3846 g Sbst.: 0.2570 g AgJ, 0.2053 g AgBr¹⁾.

C₁₀H₈OBrJ. Ber. C 34.20, H 2.30, J 36.17, Br 22.77.

Gef. » 34.37, » 2.51, » 36.10, » 22.72.

¹⁾ Nach Baubigny und Chavanne.

²⁾ Näheres hierüber in der Dissertation Kirschten.

Die Blättchen lösten sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien. Beim Übergießen mit Schwefelsäure färbten sie sich hellgrün.



Zur Gewinnung des reinen Dibrom-äthylindenols mußte eine ganze Reihe von Versuchen angesetzt werden, da es nach beendeter Einwirkung des Äthylmagnesiumbromids stets durch Öle verunreinigt war und nicht krystallisierte. Die schließlich erhaltenen, prächtig ausgebildeten Krystalle wurden bei dem Ansätze gewonnen, bei dem wir zwei Moleküle (9.26 g) Äthylmagnesiumbromid auf (10 g) Dibromindon anwandten und das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde kochten. Das in einer Ausbeute von 85 % entstehende Indenol ist auch hierbei zunächst ölig, krystallisiert aber nach mehrwöchigem Stehen aus; es läßt sich dann auf Ton streichen und aus Ligroin umkrystallisieren. Farblose, gut ausgebildete Prismen, bis $\frac{1}{2}$ cm lang. Sie gehören dem rhombischen System an. Hr. Prof. Dr. Fock hatte die große Liebesswürdigkeit, die Krystalle zu messen¹⁾. Schmp. 77—78°.

0.2092 g Sbst.: 0.3179 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.1815 g AgBr.

C₁₁H₁₀OBr₂. Ber. C 41.52, H 3.17, Br 50.28.
Gef. » 41.44, » 3.24, » 49.90.

Das Acetylprodukt, C₁₁H₉Br₂.O.CO.CH₃, bildet gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 91°, die in Eisessig schwer, in Wasser unlöslich sind.

0.1972 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.1748 g AgBr.

C₁₃H₁₂Br₂O₂. Ber. C 43.34, H 3.36, Br 44.41.
Gef. » 43.23, » 3.47, » 43.76.

Das Phenyl-dibrom-indenol konnte nur in Form seiner Acetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CBr} \\ \diagup \text{CBr} \\ \diagdown \text{C(C}_6\text{H}_5\text{).O.CO.CH}_3 \end{array}$ rein erhalten werden, und

zwar dadurch, daß das aus Dibromindon und Phenylmagnesiumbromid erzielte und den Analysen zufolge nicht ganz einheitliche ölige Reaktionsprodukt acetyliert und dadurch in krystallisierte Form gebracht wurde. Das Acetylprodukt bildet prismatische, schwach graue Nadeln vom Schmp. 138—140°, die in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

¹⁾ Das Ergebnis ist in der Dissertation C. Kirschten, Berlin 1912 niedergelegt.

0.1988 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.1602 g AgBr.

C₁₇H₁₂O₂Br₂. Ber. C 50.01, H 2.97, Br 39.18.

Gef. » 50.21, » 3.10, » 38.58.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Nadeln in der Kälte zunächst rot unter Erzeugung einer grasgrünen Lösung.

Berlin, Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

75. R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki: Anwendung der Ultrafiltration in der analytischen Chemie.

(Eingegangen am 26. Januar 1912.)

Es schien naheliegend, die mit außerordentlichem Vorteile in der Kolloidchemie angewandte Methode der Ultrafiltration¹⁾ durch Kollodiumhäute auch für Zwecke der quantitativen Analyse zu verwenden; nur fehlte bisher eine geeignete Versuchsanordnung, welche es ermöglichte, bei genügend schneller Filtration den Niederschlag auch quantitativ auf das Filter zu bringen und bequem auswaschen zu können.

Beides wird erreicht durch Anwendung der folgenden Einrichtung:

Der Siebboden eines Porzellantrichters wird mit einem gewöhnlichen, benetzten, aschenfreien Papierfilter bedeckt. Hierauf wird in den Trichter das Kollodiumfilter gelegt, dessen Herstellung sich weiter unten angegeben findet. Mittels einer Wasserstrahlpumpe saugt man Luft aus der Filtrierflasche und drückt das Filter ein wenig gegen die Trichterwand; auf diese Weise wird es festgesogen und erhält von vornherein die richtige Lage im Trichter, dessen Boden es vollständig und dessen Wand es teilweise bedeckt. Durch weiteres Andrücken der Kollodiumhaut an die Trichterwandung sorgt man für möglichst luftdichten Abschluß. Nunmehr kann filtriert werden wie durch ein gewöhnliches Filter; die Filtration erfolgt zwar beträchtlich langsamer als durch ein Papierfilter, kann aber durch kräftiges Evakuieren beschleunigt werden.

Zur Herstellung der Kollodiumfilter gießt man etwas verdünntes²⁾ käufliches Kollodium auf eine Spiegelglasplatte, sorgt durch Schwenken für eine gleichmäßige Verteilung des Ausgegossenen auf der Platte³⁾ und wartet,

¹⁾ G. Malfitano, C. r. **139**, 1221 [1904]. J. Duclaux, C. r. **140**, 1468 und 1544 [1905]; Journ. de chim. phys. **7**, 430 [1909]. Bechhold, Ph. Ch. **60**, 257 [1907]; **64**, 328 [1908].

²⁾ 200 ccm 6-prozentiges Kollodium, 200 ccm Äther, 500 ccm absoluter Alkohol.

³⁾ Beim Ausgießen der Kollodiumlösung ist die Bildung von Luftblasen sorgfältig zu vermeiden (langsam und aus nicht zu großer Höhe gießen!).

bis der meiste Äther verflüchtigt ist und das Kollodium nicht mehr klebt. Filter samt Platte werden hierauf in Wasser getaucht; nach einiger Zeit (5—10 Minuten) läßt sich das Filter leicht von der Unterlage ablösen und wird dann, wie oben beschrieben, in den Trichter gebracht. (Die Filter lassen sich längere Zeit in Wasser aufbewahren, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern.)

Da diese Filter selbst für Ultramikronen vieler Kolloidlösungen vollkommen undurchlässig sind (man kann z. B. kolloides Gold, kolloides Eisenoxyd, Zinnsäurehydrosol, auch viele organische Kolloide, die durch sämtliche Papierfilter rückstandslos laufen, glatt abfiltrieren), so ist bei ihrer Anwendung die Garantie gegeben, daß sie die gewöhnlichen Niederschläge vollkommen zurückhalten, selbst wenn diese als feine Suspensionen noch in der Flüssigkeit schweben. Für präparative Zwecke ist das Verfahren im Institut für anorganische Chemie seit längerer Zeit in Gebrauch und hat sich z. B. bewährt zur Filtration von feinsten Palladiumaufschlammungen, wie sie bei der Reduktion nach Paal als Nebenprodukte entstehen. Auch Teilchen, die nicht gefällt sind und kolloid durch gewöhnliche Filter gehen, werden auf diese Weise der Lösung vollständig entzogen. So wurde bei den unten gegebenen Beleganalysen das Gold aus seiner kolloiden Lösung gar nicht gefällt, sondern direkt abfiltriert. Ebenso wurde bei kolloidem Eisenoxyd verfahren.

Die geringe Dicke, Aschenfreiheit, Festigkeit und Glätte dieser Filter bietet eine Reihe anderer Vorteile. So kann z. B. ein Niederschlag, der auf dem gespannten Filter eintrocknete, von diesem leicht beinahe vollständig entfernt werden. — Da die trocknen Kollodium-Häutchen sehr dünn sind, lassen sich durch geeignete Faltung selbst größere Filter zu kleinen Päckchen zusammenlegen und in der Emichschen Mappe¹⁾ unterbringen. Dies dürfte für manche Zwecke Vorteile bei der Ausführung der von Emich und Donau angegebenen Methoden der Mikroanalyse²⁾ bieten, u. a. in solchen Fällen, wo größere Flüssigkeitsmengen abzufiltrieren sind, wie bei Hydrosolen mit geringem Gehalt an disperser Phase.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit der Methode wurden zunächst analytische Gehaltsbestimmungen von Lösungen kolloiden Goldes und Eisenoxyds ausgeführt. Dabei wurde so verfahren, daß man die Lösungen direkt über Kollodium abfiltrierte und die Niederschläge einmal im Tiegel einäscherte, glühte und auf einer empfindlichen Analysenwage wog, ein andermal sie in der Emichschen Mappe verbrannte und dann ihr Gewicht mit der Nernst-Wage ermittelte.

¹⁾ Emich und Donau, Sitzungsber. d. Königl. Akad. d. Wiss. 118, Abt. IIb, S. 153—525 [1909]. M. 30, 745.

²⁾ Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911.

Ergebnisse.

Untersuchte Lösung	Gehalt in g Au bzw. Fe_2O_3			
	Analysenwage, Empf. $\frac{2}{100}$		Nernstwage	
	Zur Analyse verwendet ccm	Gefunden g in 100 ccm	Zur Analyse verwendet ccm	Gefunden g in 100 ccm
Koll. Gold-Lösung A	50	1. 0.00508	20	0.00511
» » »	100	2. 0.00510	20	0.00511
» » B	50	1. 0.00602	20	0.00602
» » »	100	2. 0.00603	20	0.00602
Koll. Eisenoxydlösung	50	1. 0.08250	10	0.08230
	100	2. 0.08246	10	0.08250
	100	3. 0.08240		
	(100)	(4. 0.08280)		

Da die Filtrate stets völlig gold- bzw. eisenfrei gefunden wurden, so sind die erhaltenen Werte als die wahren Gehaltszahlen anzusehen. Der eingeklammerte Wert 4 der kolloiden Eisenoxydlösung wurde gewonnen, als in der sonst üblichen Weise eine Gehaltsbestimmung derselben Lösung vorgenommen wurde: mit wäßrigem Ammoniak wurde das Eisen als Hydroxyd gefällt, dann über ein Papierfilter abfiltriert, im Tiegel verascht und auf der Analysenwage gewogen. Eine Verunreinigung des Fällungsmittels durch gelöste Kieselsäure ist wohl der Grund, warum der so erhaltene Wert höher ist als der durch direktes Filtrieren durch Kollodium erhaltene.

Daß man beim Filtrieren über Kollodium dieselben Resultate erhält wie bei Verwendung von Papier, zeigen die folgenden Beleganalysen.

1. Silberbestimmung in Silbernitratlösung.

Je 10 ccm einer Lösung, enthaltend 0.16971 g AgNO_3 ($= 0.1432$ g AgCl), wurden mit kleinem Überschuß an Salzsäure heiß gefällt und ergaben nach der Filtration durch

Papier 0.1431, 0.1440, 0.1432 g AgCl

Kollodium . . . 0.1433, 0.1430, — » »

2. Bariumbestimmung in Chlorbariumlösung.

A) Je 15 ccm einer Lösung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und nach 24-stündigem Stehen filtriert. Es wurden gefunden nach Filtration über

Papier 0.0187, 0.0186 g BaSO_4 .

Kollodium . . . 0.0185, — » »

B) Je 10 ccm derselben Lösung wurden wie bei A gefällt, dann durch Einstellen in Wasser gekühlt und sofort klar filtriert. Es ergaben sich bei Verwendung von

Papier 0.0116, 0.0119, 0.0117 g BaSO_4

Kollodium . . . 0.0117, — — » »

statt, wie berechnet 0.0124 g BaSO_4 .

Dies letzte Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es deutlich zeigt, wie die völlige Ausscheidung von Bariumsulfat geraumer Zeit bedarf, und daß also ein »Stehenlassen« von Bariumsulfatniederschlägen nicht nur, wie gewöhnlich angenommen wird, den Zweck hat, das Korn des Bariumsulfats bis zur Filtrierbarkeit heranwachsen zu lassen, sondern in erster Linie erforderlich ist, das Bariumsulfat aus seiner übersättigten Lösung »vollständig« abzuscheiden.

Göttingen, Institut für anorgnnische Chemie.

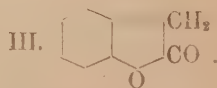
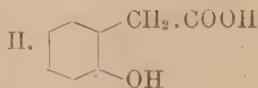
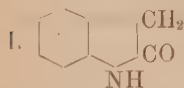
76. Charles Marschalk: Überführung des Oxindols in Isocumaranon.

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

v. Baeyer und Fritsch¹⁾ haben seinerzeit gezeigt, daß sich das Isatin durch Einfließenlassen seiner alkalischen, mit Nitrit versetzten Lösung in überschüssige Schwefelsäure in die *o*-Diazo-benzoyl-ameisensäure überführen läßt. Offenbar beruht dies darauf, daß die Diazotierung der Amidogruppe der im ersten Moment entstehenden Isatinsäure schneller verläuft als die Schließung des Lactamrings.

Der Lactamring des Oxindols (I) wird bekanntlich durch Alkalien nicht geöffnet, erst durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 150° gelang es v. Baeyer und W. Comstock²⁾, das Bariumsalz der *o*-Amido-phenyl-essigsäure zu erhalten.

Versetzt man eine solche Lösung von *o*-amidophenyl-essigsäurem Barium mit der berechneten Menge Nitrit und läßt die eiskalte Mischung in überschüssige kalte Schwefelsäure tropfen, so läßt sich auch diese diazotieren und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in die *o*-Oxy-phenyl-essigsäure (II) überführen, die bei der Destillation unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, das Isocumaranon (III), übergeht.



Zur Darstellung des Oxindols habe ich folgende Methode gearbeitet, die vor den bisher bekannten³⁾ den Vorzug der Einfachheit

¹⁾ B. 17, 974 [1884]. ²⁾ B. 16, 1704 [1883].

³⁾ v. Baeyer und Knop, A. 140, 29. K. Brunner, M. 18, 533. Wahl und Baguard, Revue de matières colorantes 1909, 314.

und Ausgiebigkeit besitzt. Sie beruht auf der Überführung des heute leicht zugänglichen Isatins mittels Natriumhydrosulfit in Dioxindol¹⁾ und Weiterreduktion dieses letzteren durch Natriumamalgam in der Kälte und unter Einleiten eines Kohlensäurestromes.

Dioxindol.

Ein Gemisch von 100 g Isatin und 1 l Wasser wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt und portionenweise 170 g Natriumhydrosulfit eingetragen.

Nach Zusatz der letzten Portion wird noch während 20 Minuten gekocht, heiß filtriert und nach dem Abkühlen und eventuellen Abfiltrieren von etwas ausgefallener Schmiere in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen ist die größte Menge des gebildeten Reduktionsproduktes auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 75 g.

Zur Reinigung wird das Produkt aus Wasser oder absolutem Alkohol umkrystallisiert; für kleinere Mengen eignet sich am besten Benzol infolge seiner Schwerlöslichkeit in letzterem Lösungsmittel.

Die Verbindung schmilzt trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus verschiedenen Lösungsmitteln konstant bei 167—168° (Baeyer und Knop 180°). In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte beinahe farblos.

Weder der Schmelzpunkt noch das Verhalten gegen Schwefelsäure stimmen mit den diesbezüglichen Angaben Baeyers²⁾ über das

¹⁾ Die Überführung des Isatins in Dioxindol durch Natriumhydrosulfit entspricht dem früher von E. Grandmougin (J. pr. [2] **76**, 137 [1907]) studierten Verhalten von Chinonen gegen dieses Reduktionsmittel.

²⁾ A. **140**, 11, 13. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dioxindol gegen Natronlauge: Reduziert man Isatin mit Natriumamalgam in der Kälte nach v. Baeyer und Knop und fällt dann das gebildete Dioxindolnatron mit Alkohol-Ather, so erhält man ein beständiges Salz, das sich leicht umkrystallisieren läßt. Die Verbindung ist bereits von v. Baeyer und Knop beschrieben. Zu ganz unerwarteten Resultaten gelangte ich hingegen, als ich Dioxindol mit Alkalien behandelte.

3 g Dioxindol werden in einer eiskalten Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser übergossen und in eine Kältemischung gestellt. Es bildet sich eine braune Lösung, manchmal scheiden sich auch Krystalle aus. Man säuert mit kalter, verdünnter Schwefelsäure an, wobei eine Verbindung ausfällt, die sich als Dioxindol erwies (Schmp. 167—168°).

Es hatte sich also mit Natronlauge in der Kälte offenbar eine salzartige Verbindung gebildet, daß diese Verbindung aber verschieden ist von dem Dioxindolnatron von Baeyer und Knop geht aus folgendem Versuche hervor:

6 g Dioxindol werden wie oben mit einer kalten Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst und 100 ccm Alkohol zugegeben. Es

Dioxindol überein. Zur Identifikation habe ich Dioxindol nach Baeyer dargestellt, und zwar sowohl aus Isatin durch Reduktion mit Natriumamalgam über das Bariumsalz, als auch durch Reduktion von Isatin mit Zinkstaub in schwach saurer Lösung. Beide Produkte schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 167—168°; auch der Mischschmelzpunkt mit dem Reduktionsprodukt aus Isatin und Hydrosulfit betrug stets 167—168°.

Keines der erhaltenen Produkte gibt die von Baeyer und Knop beschriebene violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Die verschiedenen Produkte sind aber zweifellos identisch.

Oxindol.

33 g nach obigem Verfahren erhaltenes, rohes Dioxindol werden in 75 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in 750 ccm Wasser gegossen. Der Lösung setzt man 5 g Natriumbicarbonat zu. In diese Lösung wird unter Eiskühlung und Turbinieren ein kräftiger Kohlensäurestrom geleitet. 330 g 5-prozentiges Natriumamalgam werden in 3 Portionen eingetragen.

Nach Verbrauch des Amalgams trennt man vom Quecksilber, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag, bestehend aus Oxindol und etwas Natriumbicarbonat, ab und extrahiert das Filtrat solange mit Äther, als einige Tropfen der Extraktionsflüssigkeit einen Rückstand hinterlassen. Der eben erwähnte Niederschlag wird mit der ätherischen Lösung kurze Zeit am Soxhlet-Apparat extrahiert. Aus der ätherischen Lösung isoliert man das Oxindol in bekannter Weise und reinigt es durch Destillation oder durch Krystallisation aus Wasser. 33 g Dioxindol ergaben 15 g reines Oxindol. Mein Oxindol krystallisierte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 126—127°. v. Baeyer gibt 120° an¹⁾, Brunner 123°²⁾, Reißert 126°³⁾.

Da außerdem die von Brunner zitierte Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat negativ ausfiel, sah ich mich genötigt, die Identität mit Oxindol durch leicht charakterisierbare Derivate sicherzustellen. Dies geschah durch Darstellung des Isatoxims und dessen Vergleich mit dem aus Isatin und Hydroxylamin-Chlorhydrat erhaltenen. Außerdem erhielt ich durch Kondens-

scheidet sich ein gut krystallisiertes Salz ab; beim Versuch jedoch, dieses zu isolieren, zersetzt es sich spontan unter starker Erwärmung.

In der Hitze verhält sich das Dioxindol ganz anders gegen Alkali: auch da bildet sich eine salzartige Verbindung, die sich leicht isolieren läßt und vollständig beständig ist; beim Behandeln derselben mit verdünnten Säuren jedoch entweicht Kohlensäure, und Dioxindol wird nicht zurückgebildet.

Die Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen und erlauben daher noch keine theoretischen Rückschlüsse.

¹⁾ A. 140, 30.

²⁾ M. 18, 533.

³⁾ B. 41, 3926 [1908].

sation meines Produktes mit Benzaldehyd das von Bagard und Wahl¹⁾ beschriebene Benzyliden-oxindol vom Schmp. 176°. In der Kälte ist es unlöslich in Alkali, wie auch Wahl und Bagard angeben, in der Hitze hingegen tritt starker Benzaldehydgeruch auf, eine Beobachtung, die nicht ohne Interesse für das Studium des Verhaltens von Isoindogeniden gegen Alkalien sein dürfte.

Isocumaranon.

10 g Oxindol, 16 g Bariumhydroxyd und 250 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 150° erhitzt.

In die erkaltete Lösung des Bariumsalzes werden 5.1 g Natriumnitrit eingetragen und mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung läßt man in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure einfließen. Die Lösung trübt sich verhältnismäßig wenig. Nach längerem Turbinieren wird die Diazolösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei reichliche Stickstoffentwicklung erfolgt, gleichzeitig setzt sich auch ein starker Niederschlag von Bariumsulfat ab. Der abfiltrierten Lösung wird mit Äther die gebildete *o*-Oxyphenyl-essigsäure entzogen und isoliert. Zur Reinigung derselben führte ich sie in das Lacton, das Isocumaranon, über (siehe Baeyer und Fritsch)²⁾. Letzteres bildete beim Verdunsten aus Äther große, farblose Krystalle, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 49° schmolzen. Durch Rückverwandlung des Lactons in die Säure mit Alkali und Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich farblose Nadeln vom Schmp. 147°. Ihre Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett, und sie erwies sich als identisch mit der zum Vergleich nach v. Kostanecki, Lampe und Czaplicky³⁾ dargestellten *o*-Oxyphenyl-essigsäure.

Da das Oxindol nach der von mir beschriebenen Methode verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist und ich gezeigt habe, daß sich dessen Bariumsalz in der üblichen Weise diazotieren läßt, so ist damit der Ausblick auf eine Reihe von Synthesen gegeben, von denen unter anderem die eventuelle Überführung in das schwefelhaltige Analogon des Oxindols ein erhöhtes Interesse beansprucht. Da ich in dieser Richtung schon Versuche unternommen habe, bitte ich um vorläufige Überlassung dieses Gebietes.

Chemieschule Mülhausen.

¹⁾ Wahl und Baguard, *Revue générale des matières colorantes* 1909, 314.

²⁾ B. 17, 974 [1884].

³⁾ B. 42, 829 [1909].

77. A. Binz und K. Schädel: Theorie der Indigo-Küpe¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingeg. am 2. Februar 1912; vorgetr. i. d. Sitz. v. 26. Februar v. A. Binz.)

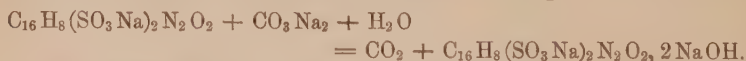
Eine Theorie der Indigoküpe hat die Reduktion des Indigos und seine Fixation auf der Faser zum Gegenstand. Beide Vorgänge galten früher als so einfach, daß sie eines besonderen Studiums nicht zu bedürfen schienen, bis sie sich durch die Arbeiten von A. Binz, die im Jahre 1897 in der Zeugdruckerei und -Färberei von S. Schwabe & Co. in Manchester begonnen wurden, als recht verwickelte herausstellten.

Auf die mannigfachen, rein färbereitechnischen Fragen, die sich im Laufe der Untersuchungen ergaben²⁾, wird im Folgenden nicht näher eingegangen. Es sollen nur diejenigen Punkte erörtert werden, welche zugleich ein allgemein wissenschaftliches Interesse haben.

I. Die Reduktion des Indigos.

Die Reduktion des Indigos in der Küpe pflegte man früher auf die Wirkung von naszierendem Wasserstoff zurückzuführen, der durch Zinkstaub und Kalk oder durch andere alkalische Reduktionsmittel entwickelt wird. Man glaubte, es entstehe hierbei primär Indigweiß, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit löse. Diese als selbstverständlich geltende Hypothese ist aber mit einer Reihe von Tatsachen (s. u.) unvereinbar, insbesondere damit, daß Wasserstoff, der elektrolitisch aus alkalischer Lösung entwickelt wird, keine Küpe liefert. Ein Einblick in das Wesen der Verküpfung wurde erst möglich, als sich Anhaltspunkte dafür ergaben, daß die Indigoreduktion überhaupt nicht auf Wasserstoffanlagerung, sondern auf Sauerstoffabgabe seitens eines Indigo-Alkali- oder Erdalkali-Komplexes beruht.

Die Existenz derartiger Verbindungen wurde am Indigearmin festgestellt³⁾. Kocht man Indigearminlösung mit Soda, so entweicht auf 1 Mol. Farbstoff genau 1 Mol. Kohlendioxyd entsprechend der Gleichung:



Das Additionsprodukt läßt sich aus alkalischer Indigearminlösung mit Alkohol ausfällen und gibt bei der Analyse Werte, welche teils einer Ver-

¹⁾ 22. Mitteilung, die 21. s. Binz und Mandowsky, B. **44**, 1225 [1911].

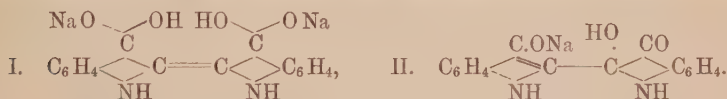
²⁾ Eine Zusammenstellung bis zur 20. Mitteilung s. Z. Ang. **22**, 1757 [1909].

³⁾ A. Binz, Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin, **2**, 972 [1903]; A. Binz und A. Walter, Ch. I. **26**, 248 [1903].

bindung von 1 Mol. Indigcarmin mit 1 Natronlauge, teils einer solchen mit 2 Natronlauge, teils einem Gemisch beider entsprechen. Ebenso wie Natronlauge wirken auch Ammoniumhydroxyd und Kalkwasser ein, und zwar alle schon bei großer Verdünnung, wie aus dem Umschlag der blauen Farbe in Grün und in Gelb erkenntlich ist. Die Reaktion erfolgt mit einer solchen Leichtigkeit, daß die Annahme gerechtfertigt ist, der analoge Vorgang müsse auch in der Küpe stattfinden, indem sich die Indigoteilchen mit dem Additionsprodukt $C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot 2NaOH$ oder $C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot Ca(OH)_2$ umkleiden¹⁾.

Daraus folgt weiter, daß diese Verbindungen der Einwirkung der Reduktionsmittel in der Küpe unterliegen, und für den dabei obwaltenden Chemismus ist die Konstitution der Additionsprodukte maßgebend.

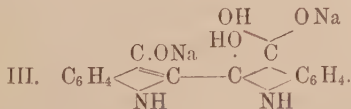
Bei der Konstitutionsbestimmung muß zunächst der Einwand berücksichtigt werden, daß es sich vielleicht gar nicht um Addition von Alkali, sondern um Salzbildung durch die Imidgruppen handle. Letzteres ist indessen nicht der Fall, da *N*-Diäthyl-indigo den gleichen Farbumschlag durch Natronlauge erleidet wie Indigcarmin. Es bleibt also nur die Gruppe $\cdot CO \cdot C : C \cdot CO \cdot$ als Angriffspunkt im Molekül übrig. In ihr kann eine große Beweglichkeit der Carbonylgruppen aus allgemeinen Gründen und auch deshalb angenommen werden, weil Indigo, in siedendem Naphthalin gelöst, vollkommen von Feuchtigkeit befreites Zink direkt zu Indigweißzink addiert²⁾. Binz und Walter gaben darum dem Alkaliadditionsprodukt Formel I.



An ihre Stelle setzte später P. Friedländer³⁾ auf Grund der bei der alkalischen Spaltung erhaltenen Produkte die Formel II.

Erstere entspricht der Aufnahme von 2 Mol. Alkali, letztere der von 1 Mol. durch 1 Mol. Indigo.

Sehr wahrscheinlich sind beide Verbindungen existenzfähig, wie sich aus den Analysen von Natron-Indigcarmin und Natron-Indigo ergibt⁴⁾ Schüttelt man Indigo viele Tage lang mit Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol, so werden genau 2 Mol. Alkali addiert. Bei kürzerer Einwirkungsdauer dagegen addiert sich 1 Mol. Unter Annahme der Friedländerschen Formulierung für die Aufnahme des ersten Moleküls wird man für die des zweiten die ursprüngliche Annahme von Binz und Walter betreffs der einen der Carbonylgruppen beibehalten und der Verbindung die Formel III geben müssen.

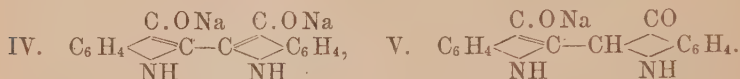


¹⁾ Binz, Kongreßbericht; Binz und Walter, C. 1904, 1, 101.

²⁾ A. Binz, J. pr. [2] 63, 497 [1901]. ³⁾ B. 41, 1035 [1908].

⁴⁾ Binz und Walter, Ch. l. 26, 248 [1903]; Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906].

Welche von diesen Formeln man auch bevorzugen mag, für die Theorie der Verküpfung sagen sie alle gleichermaßen aus, daß die Reduktion des Farbstoffes nicht auf Anlagerung von Wasserstoff, sondern auf Entziehung von Sauerstoff beruht. Denkt man sich nämlich aus I und III je 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser abgespalten, so ist man beim neutralen Indigweißnatrium IV, während II durch



Abgabe von 1 Atom Sauerstoff in saures Indigweißnatrium übergeht, das man sich in der Ketoform V oder in der entsprechenden Enolform vorstellen kann. Beide Salze bilden sich in der Küpe. Das saure ist, wie Binz und Rung gefunden haben¹⁾, das leichter lösliche und für das Färben wertvollere.

Wenn nun die Verküpfung auf Sauerstoffentziehung beruht, dann werden folgende Tatsachen verständlich, die sich nach der früheren Auffassung nicht erklären ließen.

1. Verküpend wirken bei Gegenwart von Alkali oder Erdalkali Zinkstaub, Ferrohydroxyd, Hydrosulfit, Eisenpulver, Traubenzucker, Zinnoxidul, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Arsenik, Gallussäure, Manganosulfat und andere Substanzen, welche typische Desoxydationsmittel sind. Dagegen bekommt man keine Küpe mit Wasserstoff, der mit Natriumamalgam oder elektrolytisch an Zink, platinisiertem Platin oder an anderem Kathodenmaterial entwickelt wird. Zwar kann naszierender Wasserstoff auch als Desoxydationsmittel wirken, er hat aber diese Eigentümlichkeit in viel weniger ausgeprägtem Maße als die zuerst genannten Verküpfungsmittel. Ferner gibt es auch beim Indigo einen Fall, wo die Reduktion nicht auf Desoxydation beruht und nicht durch die Alkaliverbindung hindurchgeht. Er tritt ein, wenn Indigo mit Bisulfit und Zinkstaub behandelt wird. Indessen berührt das die Theorie der Küpe nicht, denn hier lagert sich sehr wahrscheinlich hydroschweflige Säure an die Carbonylgruppen an.

2. Indigo ist an einer Zinkanode in Natronlauge verküpfbar unter Ausschaltung jeglicher Wasserstoffwirkung durch Verlegung der Wasserstoffentwicklung in einen besonderen Kathodenraum, in dem sich kein Indigo befindet. Man erhält bei dieser Versuchsanordnung im Anodenraum eine Küpe, obgleich dort Sauerstoff auftritt. Dieser wird vom Zink aufgenommen, während unabhängig davon andere Teile des Zinks den Natron-Indigo reduzieren. Es geht darum, wie

¹⁾ Z. Ang. 1902, 627

quantitativ festgestellt wurde, mehr Zink in Lösung, als dem Faradayschen Gesetz entspricht¹⁾.

3. Die Verküpfung vermittelt Zinkstaub und Natronlauge wird durch Alkohol außerordentlich beschleunigt²⁾, obgleich alkoholisches Natron für sich allein ganz ohne Wirkung ist. Die Beschleunigung rührt vielmehr daher, daß Alkohol durch Zurückdrängung der Hydrolyse die Bildung von Natron-Indigo erleichtert.

4. Beim Kochen von Indigkarminlösung mit Soda unter Luftausschluß entsteht eine Indigkarminküpe unter gleichzeitiger Zerstörung eines Teiles der Substanz³⁾. Die Indigkarmin-Natronmoleküle geben also zum Teil Sauerstoff ab und gehen dadurch in indigweißdisulfosaures Natrium über. Ein anderer Teil nimmt den Sauerstoff auf und wird dadurch unter Vernichtung des Chromophors oxydiert.

Die Theorie der Küpe, wie sie sich aus dem Vorstehenden ergibt, ist insofern nicht lückenlos, als die Addition von Alkali oder Erdalkali an Indigo bei der geringen, in der Küpe obwaltenden Konzentration nur bei den Tetrahalogen-indigotinen (s. u.), nicht aber bei Indigo nachgewiesen werden konnte. Es liegt das an der großen Verdünnung. Zwar läßt sich die von Binz und Walter an löslichen Indigofarbstoffen gefundene Reaktion auf den unlöslichen Indigo übertragen, indem man ihn mit konzentrierter Natronlauge, Natriumalkoholat oder alkoholischer Barytlösung verrührt⁴⁾. In der Küpe aber bilden sich jedenfalls nur Spuren von Additionsprodukten, die zwar, wie man annehmen muß, nach erfolgter Reduktion sofort wieder neu entstehen und auf diese Weise die Umsetzung des Indigos bewirken, selber aber nicht faßbar sind.

Bei dieser partiellen Unsicherheit der Theorie haben wir versucht, sie weiter dadurch zu stützen, daß wir die Geschwindigkeit verglichen, mit der sich aus einem Gemisch von Indigo und Natronlauge einerseits, aus fertig gebildetem Natron-Indigo andererseits eine Küpe darstellen läßt. Wenn wirklich in der Küpe die

¹⁾ Die experimentellen Einzelheiten zu 1 und 2 s. A. Binz, Z. El. Ch. **5**, 5 103 [1898] und Z. Ang. 1898, Nr. 21 und 22. Die elektrolytischen Versuche wurden im Institut von R. Lorenz-Zürich unter dessen Mitwirkung durchgeführt. S. ferner Binz und A. Hagenbach. Z. El. Ch. **1899**, Nr. 18.

²⁾ A. Binz, Z. Ang. **19**, 1415 [1906]. In der Praxis wird Alkohol nicht angewendet, außer in den Gärungsküpen südchinesischer Färbereien, wo man empirisch die Beförderung der Verküpfung durch Reisschnaps herausgefunden hat (Privatmitteilung von Dr. Stiegelmann, B. A. S. F.).

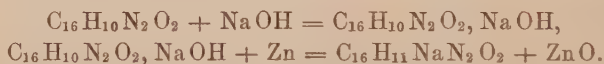
³⁾ Binz, Kongreßbericht; Binz und Walter, a. a. O.

⁴⁾ D. R.-P. 158 625 [1903]. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

Addition von Alkali oder Erdalkali der Reduktion vorausgeht, so mußte die Vorwegnahme jener ersten Reaktionsphase eine Beschleunigung des Gesamtvorganges verursachen.

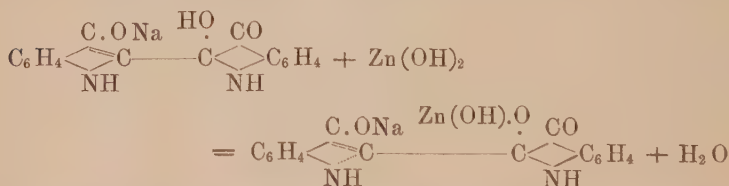
Das ist nun tatsächlich der Fall, wie sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und mit Eisenpulver, sowie noch prägnanter bei derjenigen ergibt, die mit dem langsamer wirkenden und bisher für K pversuche noch nicht verwandten Magnesium angestellt wurden. Es zeigte sich, daß diese Reduktionsmittel viel rascher auf Natron-Indigo resp. Natriumalkoholat-Indigo einwirken als auf Indigo bei Gegenwart der gleichen Menge noch nicht an den Farbstoff gebundenen Alkalis. Hiermit erfährt die Theorie die erwartete Bestätigung.

Die Verk pfung beruht demnach nicht auf Hydrogenisation¹⁾ des Indigblaus zu Indigweiß, sondern auf Desoxydation des Natron-Indigos oder Kalk-Indigos und verläuft in zwei Phasen:



An Stelle des Zinks können die anderen bekannten Reduktionsmittel treten, an Stelle von 1 Molekül Natriumhydroxyd ein zweites oder Calciumhydroxyd.

Es wurde weiter versucht, die Bildung des grünen, in der Zinkstaub- und in der Ferrosulfat-Küpe auftretenden Schlammes, in welchem Indigo wahrscheinlich chemisch in unverk pbarer Form gebunden ist²⁾, aus einer Umsetzung in dem Sinne:



zu erklären. Zu dem Zwecke fand tagelanges Verrühren von Natronindigo mit Metallhydroxyden statt in der Hoffnung, es werde dabei ein obiger Formel entsprechendes, an seiner Nichtverk pbarkeit er-

¹⁾ Schützenberger (*Traité mat. color.* II, 521 [1867]) glaubte von der Verk pfung sagen zu müssen: »phénomène d'hydrogenisation, improprement appell  réduction«. Tatsächlich ist also das Umgekehrte richtig. Es findet wirklich eine Reduktion statt.

²⁾ Binz und Marx, *Z. Ang.* **21**, 529 [1908].

kennbares Kondensationsprodukt resultieren. Die Versuche ergaben aber keine eindeutigen Resultate. Unsere Auffassung vom Wesen des Kùpenschlammes bleibt also einstweilen hypothetisch.

Schließlich sei erwähnt, daß die Verkùpfung von Indigo mit Zinkstaub und Natronlauge schon durch kleine Mengen Formaldehyd stark verzögert wird. Auch hier vermuteten wir eine Kondensation mit Natron-Indigo als Ursache, ohne aber eine solche auffinden zu können.

Experimentelles.

In Ergänzung der früheren Analysen von Natron-Indigo¹⁾ wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zur Darstellung der Verbindung aus 1 Mol. Indigo und 1 Mol. Alkali wurden zweimal je 10 g Indigo mit einer Lösung von je 3.3 g Natrium in 80 ccm Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt, abgesaugt, mit 50 ccm Alkohol auf der Nutsche gewaschen und auf Ton abgepreßt. Grüne Substanz. Die Hydrolyse eines aliquoten Teiles, Wägung des Indigos auf tariertem Filter und Titration des Filtrates ergab:

I. 0.5087 g Indigo. 1.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure. — II. 0.4534 g Indigo. 2.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 1.00. Gef. 0.98, 1.16.

Der regenerierte Indigo erwies sich bei der Sulfurierung und Titration mit Permanganat mit reinem Indigo als Urmaß²⁾ als scheinbar 103-prozentig. Es hatten sich also geringe Mengen von Zerstörungsprodukten gebildet, welche Permanganat reduzierten.

Halogen-indigotine addieren noch leichter Alkali, wie aus der rascheren Farbveränderung zu schließen ist. Von diesen Verbindungen zerfallen aber die des Mono- und Dibrom-indigos durch das Waschen mit Alkohol gegen Erwärmen leichter als Natron-Indigo:

14 g Monobrom-indigo wurden wie oben mit einer Lösung 3.3 g Natrium in 80 ccm Alkohol behandelt und mit Alkohol gewaschen. Die Hydrolyse und Aufarbeitung eines aliquoten Teiles wie oben ergab:

12.71 g $C_{16}H_9BrN_2O_2$. 17.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_9BrN_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 1.00. Gef. 0.46.

Ein entsprechender Versuch mit 16 g Dibrom-indigo lieferte:

11.437 g $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. 23.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_8Br_2N_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 1.00. Gef. 0.87.

Im Gegensatz zu Mono- und Dibromindigo zeigen die Tetrahalogen-indigotine diejenige größere Haftenergie gegenüber Alkali, die theoretisch zu erwarten ist: beim Oxydieren der entsprechenden

¹⁾ A. Binz, Z. Ang. **19**, 1415 [1906].

²⁾ Vorschrift Badische Anilin- und Soda-Fabrik s. die Indigo-Broschüre.

Küpenlösungen scheiden sich die Alkaliverbindungen aus, nicht die freien Indigotine¹⁾.

Die Messung der Verküpfungsgeschwindigkeit von Natron-Indigo resp. Natriumalkoholat-Indigo im Vergleich mit der von Indigo erfordert bei Anwendung von Zinkstaub eine besondere Versuchsanordnung, bei welcher die Einwirkung des Reduktionsmittels gegenüber dem technischen Verfahren verlangsamt und zeitig abgebrochen wird, da sich sonst die Unterschiede verwischen.

6 g Indigo wurde mit 1 ccm Alkohol (zur Erleichterung des Anteigens), 20 g Kalkmilch, enthaltend 5 g Calciumoxyd, und dann mit 9 ccm Natronlauge 48° Bé. ohne Erwärmen angeteigt. Hierbei bilden sich keine sichtbaren Mengen Natron-Indigo. Die pastenförmige Masse wurde mit 2 g Zinkstaub gründlich verrührt und in ein Wägegläschen gestrichen, so daß die der Luft ausgesetzte Oberfläche gering war. Die Masse wurde sodann $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° im Trockenkasten erwärmt und in 500 ccm Wasser eingetragen, welches vorher zur Desoxydation mit wenig Indigkarmin gefärbt und tropfenweise mit Hydrosulfidlösung entfärbt worden war. Dunkelblauer Schlamm, wie er für eine sehr schwache Küpe charakteristisch ist. 50 ccm der klaren Lösung ergaben nach der Oxydation nur 0.088 g Indigo.

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen wurde zuerst die Natronlauge auf dem Wasserbad mit dem Indigo verrührt, so daß Grünfärbung und Bildung von Natron-Indigo stattfand. Dann erst folgte die Zugabe der Kalkmilch und des Übrigen wie oben. Hellgrüner Schlamm, wie er für eine starke Küpe charakteristisch ist. 50 ccm klare Lösung ergaben 0.2206 g Indigo. Die Verküpfung war also $2\frac{1}{2}$ -mal so rasch erfolgt, als ohne vorausgegangene Bildung von Natron-Indigo.

Unter etwas anderen Bedingungen fand folgender Doppelversuch statt: 6 g Indigo wurden mit 9 ccm Natronlauge von 48° Bé. und mit 9 ccm Wasser versetzt, so daß keine sichtbare Alkaliaddition eintrat, und dann 15 Minuten bei 45° mit 1.5 g Zinkstaub verrührt. Beim Eingeben in 600 ccm Kalkmilch, enthaltend 15 g Ätzkalk, zeigte sich eine nur schwache Küpe mit blauem Schlamm und 0.0241 g Indigo in 50 ccm der klaren, oxydierten Lösung. Ein Parallelversuch, bei welchem die 9 ccm Wasser weggelassen und der Indigo durch Erwärmen mit der Lauge in Natron-Indigo verwandelt worden war, ergab eine starke Küpe mit grünem Schlamm und 0.1781 g reduziertem Farbstoff in 50 ccm Lösung, also eine 7.3-mal so rasche Verküpfung.

Man könnte einwenden, die Verküpfung verlaufe nach Addition von Alkali an den Indigo deshalb rascher, weil durch Zugabe von Wasser oder Kalkmilch Hydrolyse des Natron-Indigos und dadurch eine sehr feine Verteilung des Farbstoffes stattfindet. Dieser Einwand läßt sich aber dadurch vollkommen ausschalten, daß man die hydrolysierenden Flüssigkeiten wegläßt und Natronlauge von einer Stärke anwendet, bei welcher keine Hydrolyse eintritt. Dabei muß man an Stelle

¹⁾ D. R.-P. 219732 [1908]. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

des Zinkstaubs Magnesium- oder Eisenpulver setzen, weil sonst die Einwirkung zu heftig wird:

2 g Indigo wurden 1½ Stunde bei 85° mit 40 ccm 15-prozentiger Natronlauge und 2 g Magnesiumpulver in einem kleinen, bis zum Hals gefüllten Kolben mit aufgesetztem Steigrohr erwärmt. Keine Spur einer Küpe. Dagegen ergab sich eine deutliche Küpe nach vorheriger Umwandlung des Farbstoffs in Natriumalkoholat-Indigo. Durch Eingießen der Küpe in 100 ccm desoxydiertes Wasser und Filtrieren wurden aus dem reoxydierten Filtrat 0.0614 g Indigo gewonnen. Das Magnesium zeigte die für die Verküpfung charakteristische Grünfärbung, während es im ersteren Fall blank blieb.

Ein analoger Doppelversuch ergab: mit Kali-Indigo 0.05 g reoxydierten Farbstoff aus der filtrierten Küpe, mit Indigo ohne vorherige Bindung desselben an Kaliumhydroxyd gar keine Küpe.

Ebenso fand bei halbstündigem Erhitzen von 3 g Indigo mit 15 g Eisenpulver in 15-prozentiger Natronlauge eine so schwache Küpenbildung statt, daß aus dem Filtrat keine wägbare Menge gewonnen werden konnte. Dagegen lieferte die äquivalente Menge Natriumalkoholat-Indigo eine deutliche Küpe mit 0.2 g reoxydiertem Farbstoff im Filtrat.

II. Die Fixation des Indigos auf der Faser.

Die Fixation des Indigos erfolgt in zwei Phasen: erstens der Aufnahme des Indigweiß aus sehr schwach alkalischer Lösung durch die Faser und zweitens seiner Oxydation in derselben.

Die erste Phase kann man, wie R. Pummerer und K. Brass neuerdings ausgeführt haben¹⁾, mit der Aufnahme substantiver Baumwollfarben vergleichen. Diese Parallele läßt sich aber nur zum Teile durchführen. Ein Hauptkennzeichen der substantiven Baumwollfarben besteht in der Beförderung des Färbeprozesses durch Neutralsalze. Diese kann, wie Binz und Rung gezeigt haben²⁾, in der Indigoküpe auch stattfinden, aber nur bei Gegenwart einer abnorm hohen, für das Küpen hinderlichen Alkalimenge. Dagegen verursachen Salze bei einer gut angesetzten Küpe, welche nur soviel Natronlauge enthält wie notwendig, auch nicht die Spur einer Farbvertiefung.

Ein zweiter großer Unterschied zwischen substantiven Baumwollfarben und Indigo besteht darin, daß sich für erstere die These begründen läßt: »Farbstoffcharakter eine Funktion des Kolloidzustandes«³⁾, während diese These beim Indigo zum mindesten zweifelhaft ist, weil kolloider Indigo gar nicht färbt.

Kolloider Indigo ist von R. Möhlau und M. R. Zimmermann durch Zusatz von Lysalbinsäure und Protalbinsäure zur Küpe,

¹⁾ B. 44, 1651 [1911]. ²⁾ Z. Ang. 1902, 616.

³⁾ W. Biltz und A. v. Vegesack, Ph. Ch. 68, 371 [1909].

nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen erhalten worden¹⁾. Ein derartiges Präparat enthält also die aus dem Eiweiß gewonnenen Säuren, und, obgleich seine tinktorielle Unbrauchbarkeit bekannt ist, so war doch noch festzustellen, ob das Ausbleiben des Färbvorganges nicht vielleicht durch die Protalbinsäure und Lysalbinsäure verursacht wird, so daß diese Eiweißstoffe nicht nur die Aufnahme von Indigblau, sondern auch die von Indigweiß verhindern. Wir haben darum das färberische Verhalten von kolloidem Indigblau mit dem von Indigweiß unter denselben Umständen, nämlich beiderseits bei Gegenwart jener Eiweißstoffe, mit einander verglichen.

2.6 g Indigo wurden durch Erwärmen mit 4 g Hydrosulfitpulver der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und 10 ccm 15-prozentiger Natronlauge in 300 ccm Wasser verküpt. Dazu flossen nach der Möhlauschen Versuchsanordnung aus einem vorher luftdicht aufgesetzten Tropftrichter, also ohne Luftzutritt, 4 g Lysalbinsäure, gelöst in 50 ccm Wasser und 2 ccm Normalnatronlauge. Die Lysalbinsäure war nach Paal²⁾ aus Eialbumin dargestellt worden. Wenn man eine derartige Küpe mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so bleibt der Indigo zwar zum großen Teil, aber nicht vollkommen kolloidal gelöst. Es wurden darum zur Herstellung genau vergleichbarer Lösungen von Indigblau und Indigweiß 50 ccm der Küpe mit der Knudsenschen Pipette³⁾ unter Leuchtgas aufgesogen und in 10 ccm 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd filtriert. Es hinterblieb ein geringer Rückstand. Das tiefblaue Filtrat enthielt die unter diesen Versuchsbedingungen erreichbare Maximalmenge kolloiden Indigos. Diese wurde jetzt noch einmal unter schwachem Erwärmen mit 4 ccm 15-prozentiger Natronlauge und 0.4 g Hydrosulfitpulver verküpt und darauf zur Hälfte mit desoxydiertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, also im Zustand der Küpe belassen. Die andere Hälfte wurde unter Zugabe von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls auf 100 ccm gebracht und enthielt die der Küpe entsprechende Menge kolloiden Indigos, nämlich in jedem Falle etwa 0.18 % wie in einer mittelstarken, technischen Küpe. Jetzt wurden in beide Lösungen gleich große Kattunstücke getaucht und 10 Minuten darin belassen. Nachdem darauf die Färbeproben in üblicher Weise der Luft ausgesetzt und gründlich mit heißer Seifenlösung und fließendem Wasser gewaschen worden waren, ergab sich Folgendes:

Die mit kolloidalem Indigo behandelte Faser war fast rein weiß, die mit der Küpe behandelte dagegen intensiv blau. Da auch in letzterem Falle Lysalbinsäure zugegen gewesen war, so hindert diese das Färben nicht. Es ist also eine spezifische Eigenschaft des kolloidal gelösten Indigos, nicht zu färben.

¹⁾ C. 1903, I, 640.

²⁾ B. 35, 2195 [1902].

³⁾ Ch. Z. 1897, 637.

Der Rückschluß liegt nahe, daß die Aufnahme von Küpenlösung nicht wohl auf Bildung eines Kolloidkomplexes mit der Faser beruhen kann, denn letzterer Vorgang wäre auch beim Indigblau zu erwarten, wenn er wirklich beim Indigweiß stattfände.

Allerdings ist dieser Rückschluß nicht bindend. Es könnte nämlich sein, daß die Kolloidteilchen des gelösten Indigos zu groß sind, um noch von der Faser angezogen zu werden, wie das bei manchen anorganischen Kolloiden der Fall zu sein scheint¹⁾. Wir haben darum versucht, kolloidale Lösungen von Indigweiß herzustellen, um hierbei vielleicht auch ein vermindertes Färbevermögen zu finden. Leider aber gelang es uns trotz mannigfacher Behandlung von Küpenlösung und Indigweiß mit Protalbinsäure und Lysalbinsäure nicht, kolloide Indigweißlösungen zu erhalten.

Somit läßt sich die Möglichkeit nicht vollkommen ausschalten, daß in der Küpe Adsorption stattfindet, ebensowenig aber lassen sich Gründe dafür anführen.

Zieht man die chemische Theorie des Färbens in Betracht, so ist folgender Versuch nicht ohne Belang:

Wenn man aus einer Zink-Natron-Küpe das Indigweiß mit Salzsäure ausfällt und es unter allmählicher Zugabe einer bestimmten, nicht zu großen Menge Benzaldehyd schüttelt, so entsteht ein grünes, mit Petroläther spaltbares Additionsprodukt²⁾. Es ist die einzige bekannte Additionsreaktion des Indigweiß. Sie tritt aber mit einer solchen Leichtigkeit ein, daß die Möglichkeit einer additionellen, auf chemischer Reaktion beruhenden Aufnahme des Indigweiß durch pflanzliche oder tierische Faser nicht von der Hand zu weisen ist.

Damit stimmt eine bemerkenswerte Tatsache überein, welche Pummerer und Brass³⁾ festgestellt haben: Leuko-Indanthren-sulfosäure wird aus Sodalösung von Baumwolle aufgenommen, die unreduzierte Sulfosäure dagegen unter sonst gleichen Umständen nicht. Es zeigt sich also auch hier, ebenso wie beim Indigo, nur beim Leukofarbstoff Affinität zur Faser.

Es ist demnach, wie es scheint, ein generelles Merkmal der Küpenfarbstoffe, nicht nur ihre Löslichkeit, sondern auch ihre Verwandtschaft zur Faser erst durch die Umwandlung in die Leukostufe zu erhalten.

¹⁾ W. Biltz, Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1904, S. 7, 15. W. Biltz und H. Steiner, Ztschr. für Chemie und Industrie der Kolloide 7, 122 [1910].

²⁾ Binz, J. pr. [2] 63, 497 [1901]. B. 44, 1228 [1911].

³⁾ a. a. O.

Man wird dadurch auf dasselbe konstitutive Moment geführt, dessen Bedeutung für Färbevorgänge A. Binz und G. Schroeter erkannt und experimentell dargetan haben¹⁾: die chinoide Desmotropie; *o*- und *p*-Amidoazokörper, welche jene strukturelle Eigentümlichkeit zeigen, ziehen auf die Faser; *m*-Amidoazokörper dagegen, denen die chinoide Desmotropie und die damit verbundene Reaktionsfähigkeit bekanntlich fehlt, färben nicht. Vergleicht man nun von diesem Gesichtspunkt aus Indigweiß und Indigblau mit einander, so hat man für ersteres die beiden Formeln I und II:



I entspricht der Phenol-Natur des Indigweiß, II zeigt die Carbo-nylgruppen, deren Vorhandensein aus der intensiv gelben Farbe von Küpenlösung gefolgert werden kann. Beide Formeln sind also experimentell begründet und zeigen den desmotropen Bindungswechsel, welcher nach Binz und Schroeter eine wesentliche Ursache für die Bindung zwischen Farb- und Faserstoffen sein kann. Indigblau dagegen ist strukturell nur in der einen bekannten Form denkbar. Für die Annahme einer zweiten, etwa auf Wanderung der Imidwasserstoffe beruhenden, gibt es keine experimentelle Begründung.

Aus alle dem glauben wir folgern zu können, daß die Annahme einer chemischen Bindung von Farbstoff und Faser in der Küpe nicht unbegründet ist, obgleich der volle Beweis noch aussteht.

Die zweite Phase der Indigo-Fixation vollzieht sich während des Luftganges der geküpften Ware. Man hat bisher angenommen, es finde hierbei eine rein mechanische Ablagerung des Farbstoffes statt. Diese Auffassung ist aber nicht mehr haltbar, nachdem von Binz und Mandowsky Folgendes festgestellt worden ist²⁾: Indigo reagiert auf der Faser anders als in Substanz, insofern die sonst so leicht eintretende Addition von Natriumalkoholat auf geküpter Faser vollkommen ausbleibt. Dagegen tritt diese Reaktion sofort ein, wenn Indigo ohne Verküpfungsmittel aufgedruckt worden ist, wie es bei dem »Indigograu-Verfahren« von Elbers geschieht. In den Zustand der Reaktionsfähigkeit gegen Natriumalkoholat können geküpte Färbungen durch längeres Dämpfen versetzt werden. Der Indigo befindet sich also in einer innigen Bindung mit dem Fasermaterial, welche erst durch andauerndes Behandeln

¹⁾ B. 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904]. Ztschr. für Farbenindustrie 5, 421 [1906].

²⁾ B. 44, 1225 [1911].

mit Wasserdampf gespalten wird. Die alte Annahme der rein mechanischen Einlagerung ist unrichtig.

Ähnliche Beobachtungen wie Binz und Mandowsky haben seither R. Scholl¹⁾ und K. Gebhard²⁾ aus dem Anthrachinon-Gebiet mitgeteilt. Scholl nimmt Adsorptionsbindung mit der Faser an, Gebhard dagegen chemische, auf Partialvalenzen beruhende Bindung.

Obgleich das letzte Wort auch in dieser Frage noch nicht gesprochen sein dürfte, kann man doch ein Argument zugunsten der chemischen Färbetheorie vorbringen: Falls sich gemäß obiger Argumentation in der Küpe eine chemische Bindung zwischen Indigweiß und der Faser einstellt, so ist es sehr wohl denkbar, daß sie bei der Oxydation erhalten bleibt. Die Resistenz gegen Natriumalkoholat wäre damit erklärt, während die Kolloidtheorie auch hier wieder auf den Einwand stößt, daß kolloider Indigo nicht färbt.

Welcher Theorie man aber auch den Vorzug geben mag, jedenfalls muß man auf Grund der mitgeteilten Versuche die Indigofärbungen ganz anders betrachten als bisher. An Stelle der alten Auffassung ist eine neue zu setzen, die zugleich die bisher nur empirisch beobachteten Einzelheiten der technischen Küpe bis zu einem gewissen Grade folgendermaßen zu erklären gestattet:

Indigo geht in der Küpe und beim Luftgang außerhalb der Küpe eine innige Bindung mit Textilstoffen ein. Wollfärbungen müssen warm hergestellt werden, vermutlich weil zum Eintreten der Bindung eine stärkere Hydrolyse des Indigweißnatriums erforderlich ist als bei Baumwolle, welche man bekanntlich kalt küpen kann. Die mit Wolle entstehende Verbindung ist die beständigere; aus diesem Grunde ist Indigo auf Wolle echter als auf Baumwolle. Der verschiedene Ausfall technischer Ausfärbungen in Bezug auf Reibechtheit rührt daher, daß nicht jede Faserart und jeder Küpenansatz dem Zustandekommen der Bindung gleich günstig ist. Je nach den Umständen wird nur ein Teil des Farbstoffes fest gebunden. Ein anderer bleibt mechanisch eingelagert und verursacht Reibunechtheit. Das läßt sich auch mikroskopisch verfolgen³⁾. Die Faser erscheint mitunter selbst bei starker Vergrößerung homogen durchgefärbt, ohne daß etwas von »mechanisch eingelagerten Indigo-Partikelchen« zu sehen wäre, wie es nach der alten Auffassung der Fall sein müßte. In anderen Fällen dagegen zeigen sich homogen durchfärbte Teile neben Indigo-Körnchen. Fär-

¹⁾ B. 44, 1452 [1911]. ²⁾ J. pr. [2] 84, 632 [1911].

³⁾ Derartige mikroskopische Untersuchungen hat W. Minajeff angestellt, ohne im übrigen zur Färbetheorie Stellung zu nehmen. S. Zeitschrift für Farbenindustrie 9, Heft 19 und 20 [1910].

bungen letzterer Art sind offenbar übersättigt. Der Übersättigungszustand stellt sich aber nicht immer ein, sondern nur bei unzuweckmäßiger Küpenführung. Daraus erklärt es sich, daß die Reibunechtheit von Küpenfärbungen in wechselnder Intensität je nach der Art der Küpenführung auftritt.

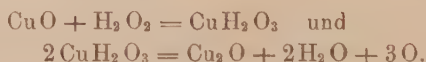
Man kann darum den Zustand des Indigos in den Faserstoffen mit dem des Kohlenstoffs im Roheisen vergleichen. Ähnlich wie in letzterem der Kohlenstoff bis zu einer bestimmten Sättigungsgrenze an das Eisen gebunden ist, so ist es auch der Indigo in der Faser. Oberhalb dieser Grenze scheidet sich der Kohlenstoff als Graphit, der Indigo als mechanisch eingelagertes, reibunechtes Pigment aus. Dagegen ist die alte Auffassung, nach welcher die Fixation lediglich auf mechanischer Einlagerung beruht, nicht mehr haltbar.

78. Paul Jannasch und Oskar Routala:

Über die quantitative Trennung des Kupfers von Arsen, Aluminium, Zink, Wolfram und Zinn in natron-alkalischer Rohrzucker-Lösung durch Wasserstoffperoxyd. (Vorl. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit soviel Rohrzucker, daß danach überschüssiges Natron keine Fällung mehr von Kupferhydroxyd hervorruft, so erzeugt jetzt Wasserstoffperoxyd eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung, welche beim Erwärmen wieder in Blau zurückgeht und alsdann unter Entfärbung einen gelben, allmählich rot werdenden Niederschlag von Kupferoxydul ausscheidet¹⁾. Offenbar beruht diese Reaktion auf der anfänglichen Bildung von Kupferhyperoxyd und dessen nachträglichem Zerfall in Kupferoxydul gemäß den Gleichungen:



Ob hierbei auch der vorhandene Rohrzucker eine chemische Veränderung erfährt, können erst besondere Versuche entscheiden.

Da das nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltene Filtrat, durch Essigsäure angesäuert, mit Ferrocyankalium nicht die Spur einer rötlichen Färbung gab, das Kupfer also quantitativ ausgefallen war, so entschlossen wir uns zur Ausführung einiger quantitativen

¹⁾ Siehe Jannasch über das Verhalten von Kupferlösungen gegen Wasserstoffsuperoxyd, B. 26, 2330 [1893].

Kupfer-Trennungen von den bei der obigen Reaktion in Lösung bleibenden Metallen, welche zu den folgenden Resultaten führten.

I. Die Kupfer-Bestimmung allein.

I. Versuch. — Zu diesem Zweck wurden 0.3026 g reiner Kupfervitriol in ungefähr 75 ccm Wasser kalt gelöst, dazu 3 g Rohrzucker gegeben, mit 10 ccm einer 10-prozentigen Natronlösung, hierauf mit 20—25 ccm Wasserstoffperoxyd (6—8-prozentig) versetzt und nunmehr etwa 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbade zur Ausfällung und zum Absetzenlassen des Niederschlags erhitzt. Das Abfiltrieren erfolgte durch ein sogenanntes Barytfilter¹⁾, das Auswaschen durch siedendes Wasser und die Veraschung direkt im Platintiegel. Bei Benutzung eines Porzellantiegels muß dieser möglichst dünnwandig gewählt werden, weil es sonst zu lange dauert, ehe man ein konstantes Gewicht erzielt, und eine nachträgliche Durchfeuchtung des Oxydes mit einigen Tropfen Salpetersäure usw. leicht infolge der Verflüchtigung von Kupfernitrat Verluste erzeugen kann. Besser noch als ein Porzellantiegel eignet sich ein dünnwandiger Quarztiegel, welchen die Glühhitze wirksamer durchdringt. Das Ausglühen selbst ist mit einer völlig farblos brennenden Bunsenflamme im unbedeckten Tiegel vorzunehmen, um das Hineingelangen reduzierend wirkender Gase möglichst zu verhüten.

Resultat: Gef. 0.0955 g CuO (ber. 0.0964 g).

2. Versuch mit 0.3722 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm H_2O , 3 g Rohrzucker, 10 ccm Natronlauge 1:10 und 25 ccm 7-prozentigem Wasserstoffperoxyd.

Resultat: 0.1168 g CuO (Th. 0.1186 g).

3. Versuch mit 0.2365 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 5 ccm Natronlauge 1:25 und 15 ccm 7—8-prozentigem Wasserstoffperoxyd.

Resultat: Gef. 0.0749 g CuO (Th. 0.0754 g).

Die aus den drei obigen Versuchen gewonnenen Filtrate erwiesen sich bei ihrer Prüfung in essigsaurer Lösung mit Ferrocyankalium als kupferfrei.

II. Die Trennung des Kupfers von Arsen.

Hierzu lösten wir 0.2849 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 5 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser und fügten zu dieser Flüssigkeit 5 g chemisch reines Natron und 0.1870 g As_2O_3 hinzu, um nunmehr auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis sich alles gelöst hatte, worauf wir die Kupferoxydul-Fällung durch 10 ccm Wasserstoffperoxyd (7-proz.) bei Dampf-

¹⁾ Schleicher und Schüll, Nr. 589 Blauband 11 ccm oder gehärtetes Filter Nr. 575.

badhitze einleiteten. Dabei wird zunächst die Flüssigkeit momentan braunrot und trübe, allmählich aber wieder klar, über verschiedene grüne Nuancen hindurch rein blau und jetzt erst nach 2—3 Minuten bleibend trübe durch die anfänglich gelbe und schließlich ins Dunkelrote übergehende Kupferoxydul-Fällung, welche sich bei 15 Minuten fortgesetzter Erhitzung in der geräumigen Porzellanschale gut zu Boden setzt. Zur Vollendung der Fällung empfiehlt sich ein nochmaliger, vorsichtiger Zusatz von wenigstens 5 ccm des Wasserstoffperoxyds.

Hat sich das Kupferoxydul ordentlich abgelagert, so filtriert man in der bereits angegebenen Weise u. s. f.

Das Filtrat wurde mit konzentrierter Salpetersäure in genügendem Überschuß versetzt, bis auf 50 ccm eingedampft, die klare, hellgelbliche Lösung ammoniakalisch gemacht und das Arsen durch tropfenweisen Zusatz von Magnesiumchlorid (1.5 g $MgCl_2$, 6 H_2O in 10 ccm H_2O) unter anhaltendem Umrühren gefällt. Der so erhaltene, großkristallinische, grau gefärbte Niederschlag muß mindestens 24 Stunden in der Kühle (am besten im Eisschrank) stehen gelassen und noch vor dem Abfiltrieren einige Zeit tüchtig gerührt werden, damit nicht in dem Filtrat Nachfällungen erscheinen, welche man keinesfalls vernachlässigen darf. Die Wägung des Arsens als Pyro-magnesiumarseniat erfolgt entweder durch Trennung von Filter und Niederschlag, Extraktion des ersteren mit heißer Salpetersäure u. s. f.¹⁾, oder aber direkt im Goochtiegel (s. weiter unten). Unsere ersten Bestimmungen gaben immer zu hohe Resultate, dagegen genaue Werte, wenn wir das gewogene Pyroarseniat von neuem lösten und die Ausfällung wiederholten, was am zweckmäßigsten gleich mit dem auf dem Filter gesammelten Ammonium-magnesium-arseniat geschieht. — Etwa zurückgebliebene Kupferspuren ließen sich in den Filtraten nicht nachweisen.

Analyse I. Gef. 0.0899 g CuO (Th. 0.0908 g) und 0.2936 g $Mg_2P_2O_7$ (Th. 0.2934 g).

Analyse II mit 0.2850 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5 g Zucker, 0.2293 g As_2O_3 , 80 ccm H_2O und bei zweimaligem Zusatz in Summa 20 ccm 7-prozentigem H_2O_2 .

Gef. 0.0906 g CuO (Th. 0.0909 g) und 0.3588 g $Mg_2P_2O_7$ (Th. 0.3598 g).

III. Trennung von Kupfer und Aluminium.

Die Trennung des Kupfers gelang bei Gegenwart von mindestens 6 g Natron ohne jede Schwierigkeit, zur Bestimmung des Aluminiums in den Filtraten war aber eine Reihe von besonderen Versuchen erforderlich.

¹⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 78.

Säuert man nämlich das vom Kupferoxydul befreite Filtrat mit Salpetersäure an, dampft es in einer dünnwandigen, geräumigen Porzellanschale ein und behandelt den Rückstand zweimal mit roter rauchender Salpetersäure, so wird trotzallem die organische Substanz nur unvollkommen beseitigt; denn schmilzt man schließlich die trockene Salzmasse auf dem Platindreieck zusammen, so treten noch reichliche Verkohlungen auf. Desgleichen erwies sich ein unmittelbares oder nachträgliches Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als viel zu umständlich in der Ausführung. Bessere Arbeitsverhältnisse erzielten wir erst, als wir die mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate in einer größeren Platinschale eintrockneten, danach das Gleiche mehrere Male mit roter, rauchender Salpetersäure wiederholten und nun den Inhalt schmolzen, wobei die sich immer noch reichlich ausscheidende Kohle rascher verbrannte.

Schließlich kamen wir auf den glücklichen Gedanken, den ersten Eindampfrückstand in der Platinschale mit einem Gemisch von reiner 65-prozentiger Salpetersäure und 15 ccm Wasserstoffperoxyd (etwa 15-prozentigem) zwei- bis dreimal einzutrocknen, was eine Salzmasse ergab, welche sich beim Zusammenschmelzen über dem Bunsenbrenner nur noch stellenweise etwas schwärzte und bald zu einer farblosen Schmelze führte. Aus ihr konnte durch Auflösen in heißem Wasser, Ansäuern mit zwei ccm konzentrierter Salpetersäure und Filtration die Tonerde mit Ammoniak vollständig herausgefällt werden.

Analyse I: 0.4011 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2926 g Kaliumalaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron gaben zusammen mit 20 [15 + 5] ccm Wasserstoffperoxyd (7-proz.) 0.1277 g CuO (Th. 0.12786).

Analyse II: 0.3223 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.5294 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 15 + 5 ccm H_2O_2 (7-proz.) gaben 0.1021 g CuO (Th. 0.1027 g) und 0.0581 g Al_2O_3 (Th. 0.0570 g).

Analyse III: 0.3316 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.6181 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 20 ccm 7-proz. H_2O_2 lieferten 0.1078 g CuO (Th. 0.1081 g) und 0.0656 g Al_2O_3 (Th. 0.0665 g).

Analyse IV: 0.3840 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.6182 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 25 ccm 7-proz. H_2O_2 lieferten 0.1221 g CuO (Th. 0.1224 g) und 0.0664 g Al_2O_3 (Th. 0.0655 g).

IV. Die Trennung von Kupfer und Zink.

Besondere Versuche zeigten, daß 1 g Ätznatron in unserer Kupfer-Zink-Zuckerlösung nicht genügte, um das Zink bei der Wasserstoffperoxyd-Fällung in Lösung zu halten, sondern daß es dabei so gut wie vollständig mitfiel. Dagegen erhielten wir bereits bei Zusatz von 3 g Natron zufriedenstellende Resultate. Bei einer Erhöhung des Zuckergehaltes von 2.5 g bis auf 5 g wurden keinerlei Unterschiede in der Genauigkeit der Analysen wahrgenommen.

Im allgemeinen hielten wir uns an eine Zugabe von 6 g Natron, wissen aber nicht, ob geringere Mengen davon das Auftreten von

Kupferspuren in den Filtraten sicherer verhindern als größere, bei deren Anwendung event. solches stattfindet (s. am Schluß), ein Versuchsfehler, welchen erst spezielle Analysen aufklären können.

Zur Zink-Ausfällung in der vom Kupferoxydul abfiltrierten Flüssigkeit muß die organische Substanz vollkommen zerstört werden, was analog wie bei der vorhergehenden Aluminium-Bestimmung geschah. Auch hier bewährte sich die Benutzung einer Platinschale am besten, allein die schließliche Behandlung mit dem Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge war ebensowenig zu umgehen trotz vorausgegangener, 3—4-maliger Abrauchung des Trockenrückstandes mit reichlichen Quantitäten von roter rauchender Salpetersäure. Wir fanden es endgültig am vorteilhaftesten, die eingetrocknete Zucker-Zinklösung zunächst zweimal mit roter, rauchender Salpetersäure abzudampfen, ehe wir mit der Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure völlig verbrannten, wonach stets eine helle und klare Schmelze unschwer gelang.

Da wir das Zink mit Soda aus salpetersaurer Lösung fällten, war das nach dem Glühen des Niederschlags erhaltene Zinkoxyd völlig rein. Fällt man aus reichliche Mengen von Schwefelsäure enthaltender Lösung, so wird leicht basisches Zinksulfat mitgerissen, welcher Übelstand sich jedoch dadurch ausgleichen läßt, daß man die Fällung längere Zeit unter fleißigem Umrühren erwärmt, wobei dem Niederschlage wieder die Schwefelsäure entzogen wird. Auch kann man sich in derartigen Fällen durch eine Wiederauflösung des noch nicht ganz ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter, heißer Salpetersäure (direkt auf dem Filter) und nochmaliger Fällung leicht helfen. Vor allem ist ein tüchtiges Ausglühen des Zinkoxyds zur Gewichtskonstanz unbedingt notwendig und zwar am Schluß mit einem Möker- oder Teclu-Brenner. Wer die nötige Erfahrung besitzt, kann auch ohne Schaden und ohne Verluste im Platintiegel veraschen, worin man das Präparat mühelos sulfatfrei bekommt. Ebenso ist es nicht gleichgültig, ob man in einem dick- oder dünnwandigen Porzellan- bzw. Quarztiegel wägt. Sehr gute Dienste hat uns immer die Durchfeuchtung des Zinkoxydes mit reiner, frisch bereiteter Ammoniumcarbonatlösung, Wiedertrocknung und Neuglühung geleistet, wobei sich das entstandene Ammoniumsulfat verflüchtigt. Bedenklicher noch als die Fällung aus stark schwefelsaurer Lösung wäre diejenige aus entsprechend salzsaurer, da Chlor ebensogut mitgerissen wird und alsdann beim Veraschen des Niederschlags Verluste von Chlorzink erfolgen können. Verunreinigungen durch Natriumcarbonat kommen wohl nur beim schlechten Auswaschen vor, lassen sich aber beim sachgemäßen Ausglühen im Platintiegel gleichfalls entfernen. Viel häufiger als obige Störungen ereignen sich bei den Prak-

tikanten Verunreinigungen des Zinkoxyds mit Eisenoxyd durch den Gebrauch nicht ganz reiner Reagenzien, durch unsaubere eiserne Stative und unvorsichtiges Arbeiten unter den Abzügen usw.

Analyse I: 0.3776 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3466 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 3 g Natron und 15 + 15 ccm 8-proz. H_2O_2 gaben 0.1202 g CuO (Th. = 0.1204 g) und 0.0979 g ZnO (Th. = 0.0981 g).

Analyse II: 0.2967 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2362 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 5 g Zucker, 6 g Natron und 20 + 5 ccm H_2O_2 lieferten 0.0941 g CuO (Th. = 0.0946 g) und 0.0678 g ZnO (Th. = 0.0668 g).

Analyse III: 0.3674 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3660 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron, 20 + 10 ccm 7-proz. H_2O_2 gaben 0.1167 g CuO (Th. = 0.1171 g) und 0.1048 g ZnO (Th. = 0.1032 g).

Analyse IV: 0.3841 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3232 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 6 g Natron und 20 + 15 ccm H_2O_2 (7-proz.) gaben 0.1215 g CuO (Th. = 0.1224 g) und 0.0925 g ZnO (Th. = 0.0914 g).

V. Die Trennung von Kupfer und Zinn.

Die Abtrennung des Kupfers geschah wie sonst. Zur Bestimmung des Zinns ist es jedoch wiederum nötig, zuvor durch mehrmaliges Abrauchen mit roter rauchender Salpetersäure, dann mit Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure und schließliches Zusammenschmelzen in der Eindampfschale die organische Substanz vollkommen zu zerstören, wenn man das Zinn direkt als Zinnsäure durch Behandlung der restierenden Salzmasse mit salpetersäure-haltigem Wasser usw. abscheiden will. Das Filtrat der auf einem Filter gesammelten Zinnsäure darf mit überschüssigem Ammoniak keine Trübung mehr geben.

Nach diesem Verfahren wurde von uns das Zinndioxyd aus Analyse I gewogen. Bei Analyse II versetzten wir unmittelbar das alkalische Kupferoxydul-Filtrat mit gelbem Ammoniumsulfid, fällten alsdann das gebildete Zinndisulfid durch Ansäuern mit Essigsäure heraus und ließen den Niederschlag mehrere Stunden (teilweise bei Wasserbadwärme) stehen, worauf seine Weiterverarbeitung nach den Angaben von Jannasch in dessen Praktischem Leitfaden der Gewichtsanalyse II A, S. 118 und 268 erfolgte. Noch sei bemerkt, daß wir als Analysenmaterial reines metallisches Zinn verwandten und es durch Eindampfen mit Königswasser in der Fällungs-Porzellanschale in das Chlorid überführten. Danach wurden der Kupfervitriol und der Zucker hinzugefügt, in wenig Wasser zuvörderst gelöst, auf 80 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, das Natron (3 oder 6 g) in ganz wenig Wasser kalt dazugegeben und jetzt mit Wasserstoffperoxyd gefällt. Da diese Lösungen etwas Salzsäure enthalten, darf man eine später vorzunehmende Zerstörung der organischen Substanz nicht in der Platinschale, sondern in einer dünnwandigen Berliner Rundschale vornehmen.

Bei der Kupfer-Zinn-Trennung entsteht zuerst bei dem Wasserstoffperoxyd-Zusatz in der Kälte ein brauner, flockiger Niederschlag,

aber hinterher bei der Erwärmung auf dem Wasserbade eine blaue, klare Flüssigkeit, aus welcher sich nun das gelbe Kupferoxydul ausscheidet.

Analyse I: 0.3843 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3619 g met. Zinn, 2.5 g Rohrzucker, 80 ccm Wasser, 6 g Natron und 30 ccm (20 + 10 ccm) H_2O_2 gaben 0.1218 g CuO (Th. = 0.1225 g) und 0.4577 g SnO_2 (Th. = 0.4592 g).

Analyse II: 0.3632 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3993 g met. Zinn, 2.5 g Zucker, 80 ccm Wasser, 3 g Natron und 15 ccm 7-proz. H_2O_2 gaben 0.1154 g CuO (Th. = 0.1158 g) und 0.5052 g SnO_2 (Th. = 0.5067 g).

Nach unserer neuen Methode lassen sich auch Kupfer von Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Phosphorsäure usw. trennen, worauf wir später zurückkommen wollen. Mit der elektrolytischen Ausscheidung der in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibenden Metalle wird sich speziell Hr. Routala beschäftigen, um deren Bestimmungen praktisch zu vereinfachen. Außerdem möchten wir am Schluß unserer Mitteilung noch hervorheben, daß das Abfiltrieren des Kupferoxyduls ohne jede Unterbrechung geschehen muß, weil sonst Spuren von Kupfer wieder in Lösung gehen können, was wir gelegentlich beobachteten. Läßt man nämlich den feuchten Niederschlag längere Zeit auf dem Filter verbleiben, so bilden sich an einzelnen Stellen blaue Flecken. Um Minus-Fehler, hervorgerufen durch Wiederoxydation im Niederschlage unter allen Umständen zu verhüten, werden wir noch besondere Auswaschversuche bei Gegenwart von freiem Hydroxylamin usw. ausführen.

Ob sich das Asbestrohr bzw. der Gooch-Tiegel besser zum Aufsammeln der Kupferoxydul-Fällung eignet als das Papierfilter, darüber haben wir noch keine vergleichenden Versuche angestellt. Hinsichtlich der Verwendung von Asbest sind die von Windisch in seiner »Chemischen Untersuchung und Beurteilung des Weines« auf S. 91 angegebenen und die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen (Praktischer Leitfaden der Gew.-Anal. II. A., S. 11 und 145) zu beachten. Für saure Flüssigkeiten liegt uns gegenwärtig ein tadelloses Material in Form einer weichen und biegsamen Quarzwolle von dem Londoner Silica-Syndicate vor, womit zurzeit Filtrier-Versuche im Wägerohr¹⁾ und im Gooch-Tiegel ausprobiert werden²⁾. Da wir auch im Besitz eines Neubauer-Gooch-Tiegels sind, können wir unsere Resultate ebenfalls damit vergleichen.

¹⁾ Ich habe häufig die Erfahrung gemacht, daß mit ein und derselben Asbest-Füllung öfters verwandte Röhren zunehmend einwandsfreiere Resultate geben.

²⁾ S. den ersten Hinweis darauf im J. pr. [2] 78, 31 [1908].

79. P. Jannasch:

Über die Verwendung eines Gemenges von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd bei analytischen Untersuchungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

I. Verwendung des Gemenges zur Zerstörung organischer Substanzen.

Hat man im Gange der forensischen Analyse nach der Zerstörung des organischen Beiwerkes in Leichenteilen usw. durch Kaliumchlorat und Salzsäure oder freie Chlorsäure die etwa vorhandenen Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe auszufällen, so erhält man stets reichliche Niederschläge von gelblicher bis dunkelbrauner Farbe, welche im wesentlichen organischer Natur sind. Diese späterhin vollständig zu zerstören, verlangt ihre Behandlung mit großen Quantitäten roter, rauchender Salpetersäure und verursacht jedesmal viele Mühe. Man kann sie selbst fünf- und mehrmal mit reichlichen Mengen der stärksten Säure eindampfen und wird immer noch finden, daß die rückständige, ölige, vorwiegend aus Schwefelsäure bestehende Flüssigkeit sich am Ende von neuem dunkelbraun färbt, was die endgültigen Genauigkeitsproben auf die Gegenwart von giftigen Metallen in der empfindlichsten Weise benachteiligt. Um diesem Übelstande zu begegnen, versuchte ich die gleichzeitige Einwirkung eines Gemisches von reiner, konzentrierter, 65-proz. Salpetersäure und 15–20-proz. Wasserstoffperoxyd aus 30-proz. Merckschen Perhydrol, womit ich den beabsichtigten Zweck tatsächlich rascher und vollkommener erreichte. In den meisten Fällen brauchte ich nur ein- oder zweimal die vorerwähnten Schwefelwasserstoff-Niederschläge¹⁾ vorerst mit der nötigen Menge roter, rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade einzudampfen, um danach durch deren gleiche Behandlung mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd ein rückständiges Öl von höchstens weingelber Farbe²⁾, das sich weiterhin nicht dunkler färbte, zu erhalten. Direkt 30-proz. Perhydrol wagte ich, aus Befürchtung von Explosionen, noch nicht zu benutzen, ebenso wenig das letztere mit der roten, rauchenden Säure zusammen aus dem gleichen Grunde. Die Verwendung von Perhydrol, das mit Wasser entsprechend verdünnt ist, halte ich aber für völlig gefahrlos, was meine zahlreichen Proben in dieser Richtung hinreichend be-

1) Nach Abspritzung mit heißem Wasser von den Filtern und Wiedereintrocknung eventuell unter Mitverbrennung des ganzen Filters oder des Hauptteiles desselben mit der roten, rauchenden Salpetersäure.

2) Von mitgefälltem Eisen herrührend.

stätigen. Die zu verwendenden Mengen an Säuren, sowie an Perhydrol sind natürlich abhängig von der Menge des vorliegenden Niederschlages, aber immer wird durch die Zugaben von Perhydrol ein offener Nutzen zutage treten.

Ich füge dem Obigen noch hinzu, daß schon früher das Kaliumpersulfat zur Herbeiführung einer schnelleren Oxydationswirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei den Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungen in Vorschlag gebracht worden ist, und daß ferner M. Dittrich und Hassel¹⁾ komplexe Cyanide mit einem Gemische von Salpetersäure und Persulfat erfolgreich zerstört haben. Auch das früher in dem von mir und Gottschalk hergestellten Ozonapparat²⁾ gewonnene ozonreiche Sauerstoffgas dürfte in den in Rede stehenden Fällen von intensiver Wirkung sein. Bei Verwendung von letzterem sowie von Wasserstoffperoxyd vermeidet man zudem jedes Hineingelangen nicht flüchtiger Substanzen in den Gang der Analyse, was stets mehr oder weniger Nachteile verursacht. Bei den in der vorangehenden Abhandlung mitgeteilten Metalltrennungen konnten wir desgleichen das Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge zur durchgreifenden Zersetzung des in den Endlösungen vorhandenen Zuckers erfolgreichst verwerten.

II. Über die Vertreibung der Ammoniumsalze durch konzentrierte Salpetersäure von 1.4-Dichte (65-proz.) allein bzw. im Gemisch mit konzentrierter Salzsäure, Wasserstoffperoxyd oder Brom.

Bei der von Ebler und mir³⁾ in den Gang der Analyse eingeführten Vertreibung der Ammoniumsalze durch konzentrierte Salpetersäure hatte ich häufig Gelegenheit, eine zerstörende Wirkung des der Säure beigemengten Wasserstoffperoxydes dann zu beobachten, wenn die Salpetersäure allein versagte. Die Vertreibung der Ammoniumsalze durch Salpetersäure, wozu sich am besten — in manchen Fällen weit mehr als die rote, rauchende Säure — die konzentrierte 65-proz. Säure von der Dichte 1.4 eignet, bezieht sich in erster Linie auf das in geringerer oder in großer Menge vorhandene Ammoniumchlorid. Ammoniumnitrat an sich kann natürlich nicht durch Abdampfen mit Salpetersäure vertrieben werden, sondern erfordert hierzu einen gleichzeitigen Zusatz von konzentrierter Salzsäure, womit es alsdann leicht gelingt. Aus dem Ammoniumsulfat

¹⁾ B. 36, 1929 [1903].

²⁾ Jannasch und Gottschalk, Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen; J. pr. [2] 73, 497 [1906].

³⁾ Fr. 47, 672 [1908]; Z. a. Ch. 48, 83 und 85 [1905]; J. pr. [2] 72, 38 [1905].

kann das Ammoniak durch Salpetersäure ebenfalls nicht abgeschieden werden, allein es geschieht durch wiederholtes Abrauchen mit einem Gemisch von starker Salzsäure und Salpetersäure oder auch mit dem Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge. Bei den Ammoniumphosphaten, die das Ammoniak äußerst fest gebunden halten, sind auch alle die obigen Gemenge wirkungslos; man erreicht jedoch seinen Zweck wiederum, wenn man in hohen Berliner Schalen mit Gemischen von starker Salpetersäure und flüssigem Brom unter zeitweisem Umrühren abraucht, nach welcher Methode mir die Darstellung völlig ammoniakfreier Phosphorsäure aus Ammoniumphosphat stets sicher glückte. Wie hier insbesondere gleichzeitige Zusätze von Perhydrol wirken, wurde von mir noch nicht festgestellt.

Auch im Gange der Silicat-Analyse lasse ich das fast immer reichlich vorhandene Ammoniumchlorid vor der Trennung der Magnesia von den Alkalien durch Quecksilberoxyd mit Salpetersäure vertreiben. Man verfährt am genauesten so, daß man nach erfolgter Aufschließung durch Borsäureanhydrid, Lösung dieser Schmelze in Salzsäure-Methylalkohol u. s. f., Fällung von Eisen, Aluminium und Titan durch Ammoniak und des Kalkes durch Ammoniumoxalat, das essigsäure Filtrat vom letzteren in einer etwa 600 ccm fassenden Porzellan-Henkelschale fast bis zur Trockne eindampft, danach von neuem etwas heißes Wasser hinspritzt bis zur Entstehung einer breiigen Masse und schließlich unter Zugabe von 25 ccm konzentrierter 65-proz. Salpetersäure¹⁾ eintrocknet. Wiederholt man diese Prozedur mit einer neuen Menge von 10—15 ccm der Salpetersäure, so bleiben höchstens noch Spuren von Ammoniumsalz zurück, die man am Schluß durch direktes Glühen auf dem Asbest-Drahtnetz nunmehr schnell und verlustlos wegglühen kann, oder man verbindet diese Operation mit der Magnesia-Abscheidung durch Quecksilberoxyd, wobei ja ebenfalls geglüht werden muß.

Es ist dieses Verfahren entschieden richtiger, genauer und rascher als das bisher übliche Fortjagen der gesamten Ammoniumsalze über der Flamme.

Die Salpetersäure-Methode hat übrigens auch die Ausführung der absolut genauen und nunmehr seit mehr als zwei Dezennien bewährten Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink, des Chroms von Eisen und Aluminium usw. durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd sehr vereinfacht.

¹⁾ Besonders große Mengen von Ammoniumsalzen setzen selbstverständlich auch entsprechend größere Mengen von Salpetersäure voraus. Will man etwa gebildete Nitate in Chloride zurückverwandeln, so dampft man einige Male mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne.

80: P. A. Levene und F. B. La Forge: Über die Hefenucleinsäure. V. Die Struktur der Pyrimidin-Nucleoside.

[Aus dem »Rockefeller Institute for Medical Research«, New York.]

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

In einer früheren Mitteilung haben Levene und Jacobs¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die organischen Komplexe der Hefenucleinsäure in zwei Klassen einzuteilen sind: die der Purinbasen und die der Pyrimidinbasen. Die ersteren besaßen alle Eigenschaften der Glykoside; über die Struktur der anderen konnte bisher eine Vermutung nicht ausgesprochen werden.

Die Pyrimidinkomplexe unterschieden sich von den anderen in Folgendem: 1) in großer Resistenz gegen die hydrolysierende Wirkung von verdünnten Mineralsäuren. Darin unterscheiden sich diese Körper nicht nur von den Purinnucleosiden, sondern auch von allen bekannten Glykosiden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Darstellungsmethode der Substanzen. Wurde zur Hydrolyse konzentrierte Mineralsäure verwandt, so erhielt man die Pyrimidinbasen, während der Rest des Moleküles durch Zerstörung ganz verloren ging. 2) Bei der Behandlung mit Orcin geben die Pyrimidinkomplexe eine ganz unbedeutende Färbung. 3) Bei der Destillation mittels Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 ließ sich aus den Pyrimidinkomplexen nur eine unbedeutende Menge Furfurol abdestillieren, während einer Zeit, welche zur Bildung von Furfurol aus den Purinnucleosiden ausreichte, und 4) erwiesen sich die Pyrimidinsubstanzen widerstandsfähig gegen die Enzyme, welche die Purinnucleoside mit Leichtigkeit spalteten²⁾.

Ein weiterer Widerspruch gegen die Annahme der glykosidartigen Natur der Pyrimidinkomplexe lag darin, daß aus dem Cytidin nur ein Tribenzoylderivat sich bildete, während aus einem Pentosid des Cytidins ein Tetraderivat entstehen sollte.

Da alle Bemühungen, das Cytidin oder das Uridin in ihre Komponenten zu spalten, versagten, wurde versucht, solche Derivate des stickstofffreien Teiles der Substanz zu gewinnen, welche die Aufklärung ihrer Natur möglich machten. Als erstes Orientierungsexperiment wurde der Versuch gemacht, die Substanzen einer lang dauernden Destillation mittelst Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 zu unterwerfen. Es zeigte sich dabei, daß die Entwicklung von Furfurol eine ganz träge und langdauernde war, so daß sie erst nach

¹⁾ B. 44, 1027 [1911].

²⁾ Levene und Medigreceanu, Journal of Biological Chemistry 9, 389 [1911].

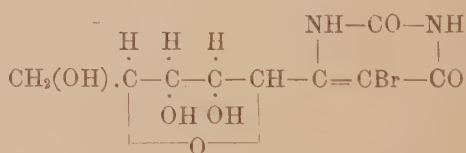
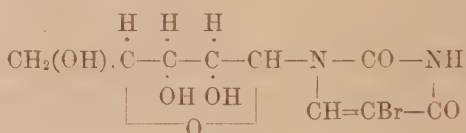
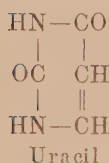
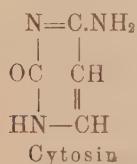
36 Stunden beendet war. Dabei entwickelte sich das Furfurol in einer Quantität, die auf ein äquimolekulares Verhältnis von Ribose und Base im Pyrimidin-Komplex deutete.

Auf diesen Befund hin wurde versucht, die Hydrolyse der Substanzen unter solchen Bedingungen auszuführen, welche die vollständige Zerstörung der Pentose verhinderten. Es sollte deswegen die Hydrolyse mittels Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Brom ausgeführt werden, in der Hoffnung, daß dabei die entstandene Pentosensäure vor weiterer Zersetzung geschützt sein würde. Das Verfahren wurde bereits von Neuberg mit Erfolg bei der Spaltung der Glucuronsäure-Verbindungen angewandt. In der Tat erhielten wir bei diesen Experimenten 5-Brom-uridin und *d*-Ribonsäure, welche in Form ihres Cadmiumsalzes und ihres Lactons identifiziert wurde.

Auf diese Weise wurde bewiesen, daß die Pyrimidinkomplexe aus Pyrimidin und Ribose zusammengesetzt sind. Die Elementaranalyse sprach für eine anhydridartige Verbindung. Vieles sprach aber auch dagegen, wie schon früher erwähnt wurde. Darum war es nötig, weitere Tatsachen zu finden, um die Aufklärung der Bindungsart der beiden Substanzen zu ermöglichen. Zunächst war es wichtig, darüber Klarheit zu verschaffen, ob die Doppelbindung in Stellung 4—5 noch im Komplexe vorhanden war. Behrend und seine Mitarbeiter haben bewiesen, daß bei der Einwirkung von Brom auf Pyrimidine die 4-Oxy-5-brom-dihydro-Derivate erhalten werden. Diese Substanzen haben die wichtige Eigenschaft, mit Phenylhydrazin charakteristische Derivate zu bilden und Fehlingsche Lösung beim Kochen zu reduzieren. Es erwies sich nun, daß Uridin bei der Behandlung mit Brom sich gerade wie Uracil verhielt. Wird eine wäßrige Lösung von Uridin oder Cytidin mit Brom bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe versetzt und der Überschuß von Brom durch Kochen entfernt, so reduziert die Lösung beim Kochen Fehlingsche Lösung; beim Erhitzen mit Phenylhydrazin bildet diese Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der eine konstante Zusammensetzung und einen konstanten Schmelzpunkt besitzt. Beim Eindampfen des ursprünglichen Reaktionsproduktes gelangt man zum 5-Brom-uridin. Dadurch ist bewiesen, daß in dem Komplex die Doppelbindung noch intakt war.

Auch durch das Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure wurde dieselbe Tatsache bewiesen. Auch hier zeigte sich die eigentümliche Widerstandskraft dieser Komplexe gegen oxydierende und hydrolysierende Mittel. Wurde das Uridin mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zu einem Syrup eingedampft, so er-

hielt man dabei eine Verbindung, die nach ihrer Zusammensetzung eine anhydridartige Verbindung von 2 Molekülen einer Nitro-uridin-carbonsäure war. Diese Substanz ließ sich leicht in ihre Äthyl- oder Butylester überführen. Durch Hydrolyse der Substanz ließ sich Nitro-uracil darstellen, welches identisch war mit der Substanz, die Behrend bei der Behandlung von Uracil mit Salpetersäure erhielt. Ein Versuch, das Nitro-uridin in Amino-uridin durch Reduktion mit Salzsäure und Zinn überzuführen, gelang nicht, da die Substanz sich dabei unter Bildung von Isobarbitursäure spaltete. Aus diesem Versuche konnte man schließen, daß die Doppelbindung in Uracil intakt war und auch, daß die Bindung der beiden Komponenten verhältnismäßig widerstandsfähig ist. Es blieb jedoch unklar, auf welche Weise und in welcher Stellung die Bindung von Ribose und Uracil statthat. Wenn man aber die Strukturformeln von Uracil und von Cytosin in Betracht zieht und auch die Tatsache berücksichtigt, daß Cytidin leicht in Uridin und weiter, daß Uridin leicht in 5-Bromuridin und in 5-Nitrouridincarbonsäure übergeführt werden kann, so gelangt man zu der Überzeugung, daß die Bindung nur in den Stellungen 3 oder 4 eingetreten sein kann:



Um Klarheit in dieser Frage zu bekommen, wurde versucht, Alkylderivate des Uridins oder des Cytidins darzustellen. Alle Bemühungen aber, aus den Alkali-, Blei- oder Silbersalzen dieser Substanzen Methyl- oder Äthyllderivate darzustellen, mißlangen. Ein Teil der Substanz wurde unverändert wiedergefunden, der andere ging unter Zersetzung verloren. Wir konnten deswegen über diesen Punkt zu keiner sicheren Ansicht gelangen.

Nun war es aber möglich, das Uridin und das Cytidin leicht zu Dihydroverbindungen zu reduzieren, und dabei kam die merkwürdige Tatsache zum Vorschein, daß das Dihydro-uridin und das Dihydro-cytidin ihre Widerstandsfähigkeit gegen die hydroly-

sierende Wirkung von verdünnten Mineralsäuren verloren hatten. Diese Substanzen ließen sich leicht in *d*-Ribose und in die Dihydro-Basen zerlegen. Die Ribose konnte alsdann in das Phenyl-osazon übergeführt und als solches identifiziert werden. Man kann also mit einem gewissen Maße von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Widerstandskraft der ursprünglichen Pyrimidinkomplexe darauf beruht, daß die glycosidartige Bindung zwischen der Ribose und der Base in Stellung 5 sich befindet, und daß es die Nachbarschaft der Doppelbindung ist, welche der Substanz ihre Widerstandskraft verleiht. Unzweideutige Beweise für diese Ansicht fehlen allerdings noch. Es ist auch erwähnenswert, daß die Dihydroverbindungen ähnlich den Purinnucleosiden linksdrehend sind, während die ursprünglichen Pyrimidinkomplexe nach rechts drehen.

Es soll hier auch angeführt werden, daß zur Ausführung dieser Arbeit große Quantitäten von Uridin nötig waren, und daß das alte Verfahren zur Darstellung der erforderlichen Mengen viel zu umständlich war. Es gelang uns, die Substanz mit großer Leichtigkeit zu erhalten, indem wir den Zucker in sein Glucosid überführten, und dadurch seine Fällbarkeit durch Blei und Baryt oder durch Blei und Ammoniak verhinderten¹⁾, während die Basen ihre Fällbarkeit diesen Reagenzien gegenüber bewahrten. Auf diese Weise gelangten wir auch zur Trennung des Uridins von der bei der Spaltung von Nucleinsäure sich bildenden Ribose, die große Schwierigkeiten bei der Isolierung des Uridins und des Cytidins bereitete.

Auch die Isolierung des Cytidins wurde durch die Beobachtung erleichtert, daß das Nitrat wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser sich gut zur Isolierung der Substanz eignet.

Auch gelang es uns jetzt, das freie Cytidin krystallisiert zu erhalten und seine Eigenschaften festzustellen. Wegen der großen Löslichkeit der Substanz in Wasser wurde sie bis jetzt nur in Form ihrer Salze und des Tribenzoylderivats erhalten.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Cytidins als Nitrat.

200 g Hefenucleinsäure werden in der üblichen Weise hydrolysiert und auf Guanosin und Adenosin verarbeitet. Das Filtrat

¹⁾ Die Überführung des Zuckers in sein Glucosid wurde ausgeführt nach dem Verfahren, das Jacobs in diesem Laboratorium als sehr günstig für die allgemeine Darstellung von Glucosiden erprobt hat. Es besteht darin, daß der Zucker in Alkohol gelöst, die Lösung, mit Salzsäure gesättigt und dann der Überschuß der Säure mit Bleicarbonat entfernt wird.

vom Adenosinphosphat wird von Pikrinsäure durch Ausschütteln mit Äther und von Schwefelsäure durch Bariumcarbonat befreit und im Vakuum auf ca. 75 ccm eingedampft. Es werden dann ca. 10 ccm Salpetersäure und darauf ca. 75 ccm Alkohol zugegeben. In wenigen Minuten ist die Lösung zu einem dicken Brei von Krystallen erstarrt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit 50-prozentigem Alkohol und Trocknen wiegt das fast ganz reine Produkt 15—17 g. Für die Analyse wurde es einmal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 197° (unkorr.).

Die Analyse des Nitrats ergab die folgenden Zahlen:

0.1086 g Sbst.: 17.5 ccm N (21.5°, 762 mm)¹⁾.

$C_9H_{13}N_3O_5, HNO_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.36.

Cytidin. Die freie Base wurde nur unter folgenden Bedingungen krystallisiert erhalten. Ein Teil Cytidinsulfat, das dreimal aus Wasser umkrystallisiert worden war, wurde in wenig Wasser gelöst und mit der genau berechneten Menge Bariumhydroxyd, das ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt war, versetzt. Die Lösung wurde durch ein gehärtetes Filter filtriert und in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Calciumchlorid zur Trockne verdunstet. Die farblose, glasige Masse wurde dann in heißem, absolutem Alkohol gelöst; aus dieser Lösung krystallisierte die freie Base beim Reiben mit einem Glasstab. Die Krystalle, die nunmehr in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich waren, wurden aus 90-prozentigem Alkohol umgelöst. Der Körper krystallisiert daraus in langen Nadeln, die bei 220° sintern und bei 230° sich zersetzen.

0.1366 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 761 mm).

$C_9H_{13}N_3O_5$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.57.

0.3501 g Sbst. (in 3.5 ccm Wasser, Gesamtgewicht der Lösung 3.8331 g) drehten im 1-dm-Rohr bei 21° und Natriumlicht 2.71° ($\pm 0.03^\circ$) nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{21} = +29.63^\circ (\pm 0.3^\circ)$.

Furfurol-Destillation des Cytidinsulfats. 0.6150 g Substanz wurden mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1.06 destilliert. Die Salzsäure ließ man von Zeit zu Zeit aus einem Tropftrichter zufließen. Das Destillat wurde alle zwei Stunden mit essigsauerm Anilin auf Anwesenheit von Furfurol geprüft. Die Destillation wurde über Nacht unterbrochen und am folgenden Tage fortgesetzt. Nach 36 Stunden gab das Destillat keine Rotfärbung mit essigsauerm Anilin mehr, worauf die Destillation beendet wurde. Das Furfurol wurde als

¹⁾ Der Stickstoff wurde hier, wie bei den nachfolgenden Bestimmungen, über Wasser gemessen.

Phloroglucid niedergeschlagen und gewogen. Seine Menge betrug 0.2642 g. Da die Ausbeute, welche Ribose an Furfurol liefert, noch nicht bekannt ist, wurde die Substanz auf Arabinose berechnet; sie entsprach 0.3037 g, während die Theorie für Ribose 0.3146 verlangt.

Gewinnung des Uridins.

Für die Darstellung dieses Körpers kann man entweder ebenfalls von dem Filtrat vom Adenosinphosphat, wie beim Cystidin ausgehen oder wenn man Zeit und Reagenzien sparen will, unter Opferung des Adenosins, das zum Sirup eingedampfte Filtrat von Guanosin verwenden.

Das Filtrat von Guanosin, das man bei der Hydrolyse aus 200 g Hefenucleinsäure erhält, wird in einer Schale auf dem Dampfbad auf ca. 75 ccm eingedampft und der dunkle Sirup mit Hilfe von ca. 50 ccm heißem Wasser in einen 2-l-Fraktionierkolben gespült. Es werden darauf 1½ l absoluten Alkohols zugegeben und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt.

Während des Einleitens läßt man die Temperatur ruhig steigen, bis der Alkohol beinahe zu sieden anfängt, kühlt dann ab und fährt mit dem Einleiten fort, bis die Lösung gesättigt ist.

Hierdurch wird erstens Spaltung der Puringlucoside und teilweise Ausscheidung der Purine als Chlorhydrate, sowie eine teilweise Ausscheidung des Cytidins als salzsaures Salz erreicht; zweitens verwandelt sich auch der freie Zucker in das Äthylglucosid. Ohne von dem ausgeschiedenen Material abzufiltrieren, wird etwa ⅓ der alkoholischen Salzsäure im Vakuum abdestilliert und dann nach Zugabe des gleichen Volumens Alkohol auf der Nutsche filtriert und mit Alkohol gut gewaschen. Das Filtrat hat jetzt ein Volumen von 3½ l. Es wird nun unter Rühren Bleizucker, der in 95-proz. Alkohol heiß gelöst ist, zugegeben, bis die Lösung nicht mehr sauer auf Congo reagiert, und dann noch ca. 100 g im Überschuß. Es ist ca. 1 kg Bleizucker erforderlich, das man in 1½ l Alkohol heiß löst. Der Bleizucker bewirkt Ausscheidung der Phosphorsäure sowie der Hauptmenge der Salzsäure. Nach dem Filtrieren und Waschen des Niederschlages mit Alkohol wird das Filtrat auf ca. 1 l im Vakuum eingeeengt, auf 3 l mit Wasser verdünnt und so viel aufgeschlämmtes Silberoxyd zugegeben, bis die Lösung eine positive Reaktion auf Silber zeigt. Nach einigem Stehen wird von dem schmutzigen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat von Blei und Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Das Silberoxyd bewirkt die Entfernung der noch vorhandenen Purine und der Salzsäure und wahrscheinlich auch noch anderer Verunreinigungen. Noch bevor man von den Sulfiden abfiltriert, gibt man so viel Bleizuckerlösung zu, bis der Überschuß an Schwefelwasserstoff abgesättigt ist. Nach dem Filtrieren und Waschen wird mit 350 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten (ca. 40-proz.) Lösung von Bleizucker versetzt und die Lösung, die jetzt ein Volumen von ca. 6 l hat, mit einer heißen, konzentrierten Lösung von Bariumhydroxyd versetzt, bis die Fällung vollständig ist. (Der Niederschlag, der sich bei der

ersten Zugabe von Barythydrat bildet, löst sich wieder auf.) Ein Überschuß von Barythydrat ist streng zu vermeiden. Der sehr voluminöse weiße Niederschlag wird auf der Nutsche abfiltriert, gut gewaschen und in einer starken Flasche mit verdünnter Schwefelsäure in der üblichen Weise zerlegt. Ohne zu filtrieren, wird der Überschuß der Schwefelsäure durch Zugabe von wenig Bleicarbonat neutralisiert und dann nach dem Filtrieren der Überschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung im Vakuum zum dicken Sirup konzentriert. Dieser wird in ca. 150 ccm Alkohol warm aufgenommen und ohne weiteres in einer Schale auf dem Wasserbade auf ca. 60 ccm eingengt. Manchmal fängt schon während des Eindampfens, jedenfalls beim Reiben mit einem Glasstab, die Krystallisation des Uridins an, und nach wenigen Minuten ist der Inhalt der Schale zu einem Kuchen erstarrt. Nach einigem Stehen im Eisschrank wird die Krystallmasse mit wenig Alkohol angerieben und abfiltriert.

Ausbeute bis 20 g, normalerweise ca. 16 g.

Das so gewonnene Produkt ist fast ganz rein. Zur völligen Reinigung wird es in ca. 8 Teilen 90-proz. Alkohol gelöst, mit wenig Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Aus der auf die Hälfte eingedampften Lösung krystallisiert das Uridin in rein weißen, großen Krystallen. Ausbeute an chemisch reiner Substanz (Schmp. 165°) 14–18 g. Hat man das Filtrat vom Adenosin-pikrat verwendet, so beträgt die Ausbeute nur ca. 10 g.

0.1501 g Sbst.: 0.2444 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₉H₁₂O₆N₂. Ber. C 44.27, H 4.98.

Gef. » 44.35, » 5.08.

Aus dem Filtrat vom rohen Uridin kann man noch 2–3 g Cytidin als Nitrat gewinnen.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.3628 g Sbst. in 25 ccm Wasser bewirkten eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0.11°.

Ber. M 244. Gef. M 250.

Hydrolyse mittels Brom und Bromwasserstoffsäure.

15 g Cytidinnitrat wurden mit 250 ccm 10-prozentigem Bromwasserstoff und 20 g Brom 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung dann in Vakuum eingedampft. Gegen Ende der Destillation findet eine Entwicklung von Brom statt, sowie Ausscheidung eines krystallisierten Körpers. Der Inhalt des Kolbens wird mit ca. 30 ccm Wasser aufgenommen und der Krystallisation überlassen. Die Menge des schwer löslichen Körpers betrug 2.5 g. Er wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 293° (unkorr.). Er ist der Analyse und den Eigenschaften nach das 5-Brom-uracil¹⁾.

¹⁾ Am. 29, 486.

0.1568 g Sbst.: 0.1538 g AgBr. — 0.1514 g Sbst.: 0.0240 g H₂O, 0.1406 g CO₂. — 0.1220 g Sbst.: 15.6 ccm N (27°, 765 mm).

C₄H₃N₂O₂Br. Ber. C 25.13, H 1.57, N 14.65, Br 41.88.

Gef. » 25.30, » 1.76, » 14.20, » 41.74.

Das Filtrat von Bromuracil wurde etwas verdünnt, mit einem Überschuß von reinem Silberoxyd behandelt, nach einigem Stehen filtriert und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Silber befreit. Nachdem man den Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben hatte, wurde in der üblichen Weise mit reiner Bleizuckerlösung und Barythydrat gefällt und der Bleiniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der Überschuß der Schwefelsäure wurde mit wenig Bleicarbonat entfernt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Eindampfen auf ca. 50 ccm wurde alsdann so lange mit Cadmiumcarbonat gekocht, bis die Lösung nicht mehr sauer reagierte, nach dem Filtrieren wurde sodann auf dem Wasserbade auf ca. 8 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde mit einem Kryställchen von ribonsaurem Cadmium geimpft und stehen gelassen. Nach einigen Tagen ist der Inhalt der Schale zu einem festen Kuchen erstarrt. Die rohe Substanz wurde mit wenig 50-prozentigem Alkohol angerieben und auf der Nutsche filtriert. Ihre Menge betrug 1.55 g.

Zur Analyse wurde aus ca. 2 ccm Wasser umkrystallisiert.

0.2132 g Sbst.: 0.1008 g CdSO₄.

(C₅H₃O₆)₂Cd. Ber. Cd 25.34. Gef. Cd 25.41.

0.1545 g Substanz in 1.54 ccm $\frac{n}{1}$ -H₂SO₄, Gesamtgewicht der Lösung 1.72 g, drehten im 0.5-dm-Rohr 0.25° nach rechts¹⁾. Mithin $[\alpha]_{20}^D = + 8.42^\circ$.

Das Lacton der *d*-Ribonsäure wurde durch Zerlegung des Cadmiumsalzes durch Schwefelwasserstoff erhalten; es zeigte, aus Essigester umkrystallisiert, den Schmp. 72—78°²⁾.

Phenylhydrazid. Dieses Derivat wurde genau nach Fischer und Piloty³⁾ dargestellt. Aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den unscharfen Schmp. 162° und zersetzte sich bei ca. 180° unter Gasentwicklung.

0.1560 g Sbst.: 15.6 ccm N (25°, 764 mm).

C₁₁H₁₆N₂O₅. Ber. N 10.94. Gef. N 11.27.

Bromierung des Uridins.

2 g Uridin werden so lange mit Bromwasser versetzt, bis die rote Farbe eben nicht augenblicklich verschwindet; dann wird die Lö-

¹⁾ Die Lösung dreht zunächst nach links und kommt erst nach einigem Stehen zu einer konstanten Rechtsdrehung.

²⁾ B. 24, 4214 [1891]. ³⁾ Ibid.

sung zum Sirup im Vakuum eingedampft. Dieser wird in absolutem Alkohol aufgenommen und in einer Schale auf dem Wasserbad unter Rühren mit einem Glasstab eingedampft, bis der Körper krystallinisch erstarrt. Nach dem Anreiben mit absolutem Alkohol und Trocknen wog das Produkt 2 g. Aus 5 Tln. 95-proz. Alkohol umgelöst, zersetzt sich der Körper bei 181—184° (unkorr.). Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man eine konzentrierte Lösung von Uridin mit einem Überschuß von Brom behandelt und nach längerem Stehen mit Alkohol kocht.

Das Brom-uridin zeigt fast alle Eigenschaften des Uridins. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach Behandlung mit Brom, auch gibt es eine gleich schwache Orcinreaktion. Das Brom läßt sich nur unter Zersetzung der Verbindung durch längeres Kochen mit starker Lauge abspalten.

0.1288 g Sbst.: 0.1568 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 0.0976 g AgBr. — 0.1541 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 765 mm).

C₉H₁₁N₂BrO₆. Ber. C 33.43, H 3.41, Br 24.76, N 8.66.

Gef. » 33.20, » 3.62, » 24.67, » 8.48.

0.6028 g Substanz in 6 ccm Wasser, Gesamtgewicht der Lösung 6.6054 g, drehten bei 21° und Natriumlicht -1.40° (± 0.02°). Mithin

$$[\alpha]_D^{21} = -15.38^\circ (\pm 0.02^\circ).$$

Oxy-uridin.

Als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Brom-uridins entsteht ohne Zweifel das dem 4-Oxy-5-brom-dihydro-uracil analoge Derivat des Uridins, denn beim Kochen einer Lösung von Uridin, die man, wie beim Bromuracil, mit Brom behandelt hat, mit Bleioxyd wird das Brom quantitativ abgespalten.

2 g Uridin werden mit Bromwasser behandelt, bis die Farbe eben bestehen bleibt, dann wird die Lösung 1 Std. mit Bleioxyd gekocht. Die Flüssigkeit wurde, ohne zu filtrieren, auf 20 ccm eingedampft, nach dem Abkühlen mit ca. 2 Volumen Alkohol versetzt und nach einigem Stehen filtriert. Das Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung, die noch sauer auf Congo reagierte, zum Sirup eingedampft und im Exsiccator stehen gelassen. Es krystallisierte langsam ein Körper aus, der nach 2—3 Tagen von der anhaftenden Mutterlauge durch Streichen auf Ton befreit wurde. Die Krystalle wurden mit Alkohol angerührt und nach dem Filtrieren aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Schmp. 222—223° (unkorr.). Die Verbindung ist der Analyse nach Oxy-uridin.

0.1205 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

C₉H₁₂N₂O₇. Ber. C 41.53, H 4.61.

Gef. » 41.23, » 4.91.

Phenylhydrazid. 1 g Uridin wurde bis zur bleibenden roten Farbe mit Bromwasser behandelt und nach dem Wegkochen des kleinen Überschusses des Broms mit 4 g Natriumacetat und 7 g Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade fing bald die Ausscheidung der in ziegelroten Blättchen krystallisierenden Phenylhydrazin-Verbindung an. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wurde noch ca. 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann, nach dem Abfiltrieren, mit 50 ccm Alkohol aufgeköcht. Es findet zunächst völlige Auflösung statt und gleich darauf Auskristallisieren des Körpers in langen, citronengelben Nadeln, die nunmehr in Alkohol sehr schwer löslich sind. Der Körper schmolz bei 209° (unkorr.). Ausbeute 0.5 g.

Ihm kommt die empirische Formel $C_{15}H_{20}N_4O_5$ zu.

0.1215 g Sbst.: 0.2387 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1319 g Sbst.: 0.2579 g CO_2 , 0.0716 g H_2O . — 0.1232 g Sbst.: 17.7 ccm N (21°, 770 mm).

Ber. C 53.60, H 5.95, N 16.66.

Gef. » 53.61, 53.47, » 5.88, 5.96, » 16.49.

Da die Verbindung für die Aufklärung der Konstitution des Uridins ohne Belang erschien, wurde sie nicht weiter untersucht.

Oxydation des Uridins mittels Salpetersäure.

5 g Uridin wurden in einer Glasschale mit 20 ccm Salpetersäure (1 Tl. konzentrierte Salpetersäure + 1 Tl. Wasser) auf dem Wasserbade zum Sirup konzentriert. Beim Reiben erstarrt dieser sofort zu einem harten Kuchen. Er wurde nach dem Abkühlen mit 75-prozentigem Alkohol angerieben und filtriert. Nach dem Umkrystallisieren aus 3—4 Tln. Wasser zeigt die Verbindung das Aussehen kurzer, dicker Prismen, die sich oberhalb 200°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen.

Die Analyse der Säure sowie die ihrer Ester zeigt, daß zwei Moleküle des Oxydationsproduktes anhydridartig zusammengetreten sind.

0.1388 g Sbst. neutralisierten 8.7 ccm $\frac{N}{10}$ -Alkali (Phenolphthalein), (berechnet 9.3 ccm.) — 0.1594 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum 0.0097 g H_2O . — 0.1496 g wasserfr. Sbst.: 0.1994 g CO_2 , 0.0418 g H_2O . — 0.1531 g wasserfr. Sbst.: 0.2039 g CO_2 , 0.0420 g H_2O . — 0.1460 g wasserfr. Sbst.: 18.0 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{18}H_{16}N_6O_{17} + 2H_2O$. Ber. H_2O 5.76. Gef. H_2O 6.08.

$C_{18}H_{16}N_6O_{17}$. Ber. C 36.49, H 2.72, N 14.19.

Gef. » 36.34, 36.30, » 3.10, 3.05, » 14.10.

Ein Molekül Säure neutralisiert 4 Moleküle Alkali, wie durch Titration und Darstellung des Silbersalzes festgestellt wurde.

Das Silbersalz der Nitro-uridin-carbonsäure entsteht bei Zugabe von Silbernitratlösung zu der Lösung des Alkalisalzes der Säure. Es ist amorph und wurde deshalb nur gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.2484 g Sbst.: 0.1041 g Ag.

$C_{18}H_{12}N_6O_{17}Ag_4$. Ber. Ag 42.3. Gef. Ag 41.9.

Äthylester und *n*-Butylester der Nitro-uridin-carbonsäure. Ein Teil Uridin wird mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, die entstandene Nitrosäure fein gepulvert und mit 10 Tln. äthylalkoholischer Salzsäure 15 Minuten über freier Flamme gekocht. Es findet Auflösung der Säure statt, und bald darauf krystallisiert schon in der Hitze der Ester aus, indem die Flüssigkeit sich breiartig mit feinen Nadeln erfüllt. Nach einigem Stehen im Eisschrank werden die Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist der Menge des angewandten Uridins gleich. Für die Analyse wurde einmal aus Alkohol umgelöst. Wie die Säure selbst, besitzt der Ester keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 200°.

0.1290 g Sbst.: 0.1925 g CO_2 , 0.0484 g H_2O . — 0.1979 g Sbst.: 22.0 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{22}H_{24}N_6O_{17}$. Ber. C 40.99, H 3.72, N 13.04.

Gef. » 40.73, » 4.17, » 12.63.

Der *n*-Butylester wird auf ganz analoge Weisa wie der Äthylester dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte er den Schmp. 190—192°, nachdem er von 185° an zu sintern begonnen hatte.

0.1230 g Sbst.: 0.2089 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

$C_{26}H_{32}N_6O_{17}$. Ber. C 44.57, H 4.57.

Gef. » 44.45, » 4.86.

5-Nitro-uracil aus Nitro-uridin-carbonsäure.

2 g Säure wurden 3 Stunden im Rohr mit 20 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure auf 130—135° erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich dabei unter Ausscheidung von Zersetzungsprodukten dunkel gefärbt. Er wurde verdünnt, mit Tierkohle ausgekocht und nach dem Filtrieren mit Quecksilbersulfat-Lösung gefällt. Der entstandene flockige Niederschlag wurde gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde unreines Nitro-uracil erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde es getrocknet und analysiert. Ausbeute nur 0.2 g. Die Verbindung stimmte in ihren Eigenschaften mit dem von Behrend¹⁾ dargestellten Präparat vollständig überein.

0.1201 g Sbst.: 26.9 ccm N (19°, 770 mm).

$C_4H_3N_3O_4$. Ber. N 26.75. Gef. N 26.02.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Verbindung mit Guanidin dargestellt, die man durch Zusammenbringen der wäßrigen Lösungen von Nitro-uracil mit Guanidin-carbonat erhält. Auch diese Verbindung besaß ganz die von Behrend angegebenen Eigenschaften²⁾.

¹⁾ A. 240, 5.

²⁾ A. 240, 18.

0.0990 g Sbst.: 30.5 ccm N (20°, 774 mm).

$C_5H_8N_6O_4$. Ber. N 35.90. Gef. N 35.73.

Isobarbitursäure¹⁾. 3 g Nitro-uridin-carbonsäure wurden mit 40 ccm 20-proz. Chlorwasserstoffsäure und 12 g Zinn versetzt. Nachdem die Reaktion sich gemäßigt hatte, wurde 1 Stunde gekocht und, nach Zusatz von ca. 100 ccm Wasser, durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Zinnsulfid lieferte beim Eindampfen auf ein kleines Volumen 1.1 g Isobarbitursäure.

0.1471 g Sbst.: 27.1 ccm N (18°, 772 mm).

$C_4H_4N_2O_3$. Ber. N 21.87. Gef. N 21.46.

Es gelang nicht, das zweite Spaltungsprodukt zu fassen.

Reduktion des Uridins zu Dihydro-uridin.

4 g Uridin wurden im Apparat von Paal unter Zugabe von 0.2 g kolloidalem Palladium reduziert. Die Reduktion geht sehr langsam vor sich und ist erst nach 30—35 Stunden beendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint von der Menge des Palladiums abhängig zu sein. Nachdem das Palladium durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure gefällt war, wurde davon abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade zum Sirup konzentriert. Dieser wurde in absolutem Alkohol heiß gelöst und von einer geringen Menge, aus dem Palladiumpräparat herstammenden Eiweiß abfiltriert. Das Reduktionsprodukt hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als farbloser Sirup, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Ein quantitativer Versuch ergab folgendes Resultat:

0.5595 g Uridin verbrauchten 57.2 ccm H_2 (20°, 761 mm); ber. für H_2 57.5 ccm.

Eine wäßrige Lösung des Dihydro-uridins reduziert Fehlingsche Lösung gar nicht, ebenso wenig nach Behandlung mit Bromwasser. Dieses wird auch nicht entfärbt.

Sie gibt eine sehr starke Orcinreaktion, ähnlich wie die Puringlucoside, und nach der Hydrolyse kräftige Reduktion der Fehlingschen Lösung.

Eine wäßrige Lösung, deren Gehalt an Dihydrouridin aus dem Stickstoffgehalt zu 0.8056 g bestimmt war, in 20 ccm Wasser, Gesamtgewicht der Lösung 21 g, drehten in 2-dm-Rohr bei Natriumlicht 3.00° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D = +39.1^\circ$.

4 ccm der obigen Lösung wurden für eine Kjeldahl-Stickstoffbestimmung benutzt. Sie erforderte zur Neutralisation 13.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure.

¹⁾ A. 229, 39.

Hydrolyse des Dihydro-uridins mittels verdünnter Schwefelsäure.

Eine Lösung von Dihydrouridin, das bei der Reduktion von 4 g Uridin entstanden war, wurde 1½ Stunden lang in 100 ccm 3-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde dann mit Bariumcarbonat gefällt und die Lösung in Vakuum auf 20 ccm eingedampft. Eine geringe Menge Barium wurde durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt, und dann kochend heiß abfiltriert. Beim Abkühlen in Eiswasser, krystallisierten 1.4 g Dihydro-uracil aus, das zur Analyse einmal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es zeigte den Schmp. 274°, wie für Dihydro-uracil angegeben ist¹).

0.1146 g Sbst.: 0.1790 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₄H₆N₂O₂. Ber. C 42.10, H 5.26.

Gef. » 42.58, » 5.51.

Das Filtrat vom Dihydrouracil wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 1 g Natriumacetat und 3 g Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade begann bald die Ausscheidung des Osazons. dessen Menge nach 3 Stunden 1,6 g betrug.

Nach dem Umlösen aus pyridinhaltigem Wasser schmolz das Osazon bei 163—164°. Es drehte in 10-prozentiger pyridin-alkoholischer Lösung in 0.5-dm-Rohr bei Natriumlicht 42° (± 0.5°) nach links: α_D = —84°²).

0.1745 g Sbst.: 26.0 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₃. Ber. N 17.07. Gef. N 16.85.

81. W. Borsche: Über die Reduktion einiger mehrfach ungesättigter Säuren nach der Methode von Paal.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Schon vor einigen Monaten erlaubte ich mir, in anderem Zusammenhange kurz darauf hinzuweisen³), daß ich bei der Weiterführung meiner Versuche über das beste Verfahren zur Darstellung der δ-Phenyl-valeriansäure [I],



Cinnamenyl-acrylsäure und einige andere, zu ihr in naher Beziehung stehende. mehrfach ungesättigte Säuren nach der Methode von

¹) M. 17, 172; B. 34, 3759 [1901].

²) B. 42, 1200 [1909].

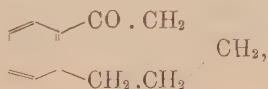
³) B. 44, 2943 [1911].

Paul reduzieren wolle. Die fraglichen Versuche sind nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Sie erstrecken sich, außer auf

Cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ [II], auf Cinnamal-malonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ [III], Cinnamal-cyan-essigsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN).CO_2H$ [IV], α -Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ [V] und auf Cinnamal-benzylecyanid, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CN$ [VI].

Alle diese Verbindungen lassen sich unter geeigneten äußeren Bedingungen durch Schütteln mit Wasserstoff und etwas Pd-Kolloid mit größter Leichtigkeit in die zugehörigen vollkommen gesättigten Substanzen verwandeln, die zum Teil bereits auf anderem, umständlicherem Wege erhalten, überwiegend aber bisher noch gar nicht bekannt waren.

δ -Phenyl-valeriansäure selbst, von der ich größere Quantitäten zur Bereitung von α,β -Benzo-suberenon,



benötigte, wird, wie sich im Verlauf der Untersuchung ergeben hat, am bequemsten durch Kohlensäureabspaltung aus [ω -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure gewonnen, da diese im Großen sehr viel zugänglicher ist als Cinnamenyl-acrylsäure. Über einige Abwandlungen des Benzosuberens und seines Stammkörpers, des Benzosuberens [1.2-Pentamethylen-benzols], hoffe ich später Ausführlicheres mitteilen zu können.

Experimentelles.

1. δ -Phenyl-valeriansäure [I] aus Cinnamenyl-acrylsäure [II].

Cinnamenylacrylsäure wurde dargestellt nach den Angaben von Hinrichsen¹⁾. Das schmierige Rohprodukt wird am einfachsten durch Lösen in möglichst wenig heißem Eisessig von Verunreinigungen befreit; es setzt sich daraus in schönen gelben Krystallblättchen wieder ab. Ausbeute aus 30 g Zimtaldehyd 10–11 g.

4 g davon wurden mit 1,4 g Kaliumcarbonat in 20 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Wiedererkalten, ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes Kaliumsalz, 0,05 g kolloidales Pd zugesetzt und mit Wasser-

¹⁾ A. 336, 197 [1904].

stoff geschüttelt. Die Reduktion war nach kurzer Zeit beendet. Danach wurde salzsauer gemacht, das ölig ausfallende, aber schnell erstarrende Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Ligroin vom Pd befreit. Es erwies sich als reine δ -Phenyl-valeriansäure.

2. [ω -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$,
 aus Cinnamal-malonsäure [III].

Der Versuch wurde angesetzt mit 11.5 g Cinnamal-malonsäure, dargestellt nach der Vorschrift von Liebermann¹⁾, die mit 7 g Kaliumcarbonat in 230 cem Wasser gelöst wurden. Als kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, säuerte ich an und extrahierte, da nichts ausfiel, wiederholt mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen beim Verdunsten eine farblose, strahlig-krystallinische Masse, die aus der 20-fachen Menge Benzol umkrystallisiert wurde.

ω -Phenylpropyl-malonsäure bildet weiße Blättchen, die sich spielend leicht in Alkohol und Äther, fast gar nicht in Ligroin lösen. Sie schmilzt bei 98° und verwandelt sich, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung weiter erhitzt, quantitativ in δ -Phenyl-valeriansäure.

0.1651 g Sbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.77, » 6.42.

ω -Phenylpropyl-malonsäure-dimethylester entsteht glatt, wenn man den schön krystallisierenden Cinnamal-malonsäure-dimethylester, in der 10-fachen Menge Methylalkohol suspendiert, mit Wasserstoff und Pd behandelt. Das Reaktionsgemisch wird am einfachsten in der neulich beschriebenen Weise²⁾ aufgearbeitet. Der Ester bildet ein farbloses Öl, Sdp._{10 mm} 183—184°.

0.2301 g Sbst.: 0.5663 g CO₂, 0.1500 g H₂O.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.16, H 7.25.

Gef. » 67.28, » 7.29.

Um ihn zu verseifen, löste ich 8 g davon in 75 cem Alkohol und fügte 25 cem 25-prozentige Natronlauge hinzu. Nach wenigen Minuten war die Mischung zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Er wurde am nächsten Tage abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und durch konzentrierte Salzsäure ω -Phenylpropyl-malonsäure als farbloses Öl gefällt, das aber bald zu weißen, seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Ausbeute daran 5 g; der Rest der Säure kann leicht durch Einengen und Ansäuern des alkoholisch-alkalischen Filtrates gewonnen werden.

¹⁾ B. 28, 1439 [1895]; vergl. dazu auch Thiele und Meisenheimer, A. 306, 252 [1899].

²⁾ B. 45, 48 [1912].

3. [ω -Phenyl-*n*-propyl]-cyanessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, aus Cinnamal-cyanessigsäure (IV).

Cinnamal-cyanessigsäure bzw. ihr Kaliumsalz verschaffte ich mir zunächst durch Verseifung ihres leicht zugänglichen Äthylesters mit alkoholischer Kalilauge¹⁾. Bequemer erhält man es jedoch auf dem von Clarke und Francis vorgeschlagenen Weg²⁾ aus Zimtaldehyd und naszierendem cyanessigsaurem Kalium, indem man folgendermaßen verfährt:

28 g Bromessigsäure werden zusammen mit 14 g Kaliumcarbonat in 112 ccm Wasser gelöst. Dazu fügt man 28 g pulverisiertes Cyankalium, 56 ccm Alkohol, der starke Erwärmung hervorruft, und schließlich, unter Kühlung mit Eiswasser und gutem Umschütteln, 28 g Zimtaldehyd, verdünnt mit der doppelten Menge Alkohol. Die Mischung färbt sich braun und erstarrt binnen kurzem zu einem festen, dunkelgelben Krystallkuchen. Er wird am nächsten Tage mit ca. 200 ccm Wasser verrieben, scharf abgesaugt und an der Pumpe ausgewaschen, erst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol, bis dieser nur noch schwach gefärbt abläuft, schließlich mit Äther. So erhält man 18–20 g eines fast weißen Krystallpulvers, das sich klar in warmem Wasser löst und, mit Schwefelsäure zerlegt, sogleich sehr reine Cinnamal-cyan-essigsäure als feinkrystallinische, dunkelgelbe Fällung liefert.

Das vorerwähnte Kaliumsalz wurde in der 20-fachen Menge Wasser suspendiert und in Anwesenheit von 0.05 g Palladiumkolloid mit Wasserstoff gesättigt; dabei löste es sich vollkommen. Die Lösung schied auf Zusatz überschüssiger Salzsäure ein schweres Öl ab, das auch nach längerem Stehen nicht fest werden wollte. Es wurde daher mit Äther aufgenommen, getrocknet und wiederholt unter vermindertem Druck destilliert. Dabei verlor es Kohlensäure und lieferte, neben einem braunen, im Kölbchen zurückbleibenden Harz, 3.8 g = 63 % der Theorie des bereits bekannten δ -Phenyl-valeriansäurenitrils³⁾, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$.

ω -Phenylpropyl-cyan-essigsäure-äthylester wird dargestellt, indem man nach Becherts Angaben Cyan-essigsäure-äthylester mit Zimtaldehyd kondensiert und das gut mit Alkohol ausgewaschene Produkt der Reaktion in äthylalkoholischer Suspension reduziert. Farbloses Öl, Sdp. 11 mm 192–193°.

0.2441 g Sbst.: 0.6537 g CO_2 , 0.1659 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_2N$. Ber. C 72.67, H 7.41.

Gef. » 73.04, » 7.60.

Um ihn in die freie Säure zu verwandeln, habe ich 11 g davon mit 44 ccm Alkohol verdünnt und bei 60° mit der berechneten Menge 25-prozentiger

¹⁾ cf. Bechert, J. pr. [2] 50, 13 [1894]; Hinrichsen, A. 336, 328 [1904].

²⁾ B. 44, 273 [1911].

³⁾ Siehe über dieses v. Braun, B. 43, 2847 [1910].

alkoholischer Kalilauge vermischt. Nach einiger Zeit begann sich ω -phenylpropyl-cyanessigsäures Kalium in weißen, seideglänzenden Nadeln abzuschcheiden. Sie wurden nach 24 Stunden abgesaugt und durch verdünnte Salzsäure zerlegt. Dabei ergaben sie ein farbloses Öl, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in Kohlensäure und δ -Phenyl-valeronitril zerfiel und sich dadurch als die erwartete Säure erwies.

4. α, δ -Diphenyl-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus Cinnamal-phenyl-essigsäure (V).

20 g nach Thieles und Schleußners Angaben¹⁾ gewonnenes cinnamalphenylessigsäures Natrium wurden mit 200 ccm Wasser und 0.05 g Palladiumkolloid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt; er wurde anfangs sehr lebhaft, später langsamer absorbiert, da das Palladium im Lauf der Zeit größtenteils ausflockte. Trotzdem erwies sich das Endprodukt der Reaktion als reine α, δ -Diphenyl-valeriansäure. Sie fiel beim Ansäuern als farbloses Öl aus, das bald erstarrte; auf dem Wasserbad getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert, bildete sie weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 80–81°.

0.1602 g Subst.: 0.4700 g CO_2 , 0.1039 g H_2O .

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.27, H 7.14.

Gef. » 80.02, » 7.26.

Rupe und Liechtenhan haben α, δ -Diphenylvaleriansäure aus α, δ -Diphenyl-3-pentensäure-hydrobromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt; ihr Präparat krystallisierte aus Essigsäure in farblosen, bei 77–78° schmelzenden Täfelchen²⁾.

5. α, δ -Diphenyl-valeronitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$, aus Cinnamal-benzylcyanid (VI).

Cinnamal-benzylcyanid³⁾ kann entweder in alkoholischer Suspension oder noch besser in Aceton gelöst (auf 20 g 200 ccm Aceton, 25 ccm Wasser) reduziert werden. Das neue Nitril scheidet sich aus der vom Palladium befreiten Reaktionsflüssigkeit beim Einengen als farbloses Öl ab, das bei gewöhnlicher Temperatur bald fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 79°. In besonders schönen, wasserhellen Krystallen mit wohlausgebildeten, lebhaft glänzenden Flächen erhält man es, wenn man seine mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzte ätherische Lösung freiwillig verdunsten läßt.

1) A. 306, 197 [1899].

2) A. 369, 353 [1909].

3) Freund und Immerwahr, B. 23, 2856 [1890].

0.1942 g Sbst.: 0.6186 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.75, H 7.28, N 5.97.

Gef. » 86.87, » 7.56, » 5.97.

α, δ-Diphenyl-valeronitril läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird es zu α, δ-Diphenyl-valeriansäure verseift, deren Eigenschaften mit denen des Präparates aus Cinnamalphenyl-essigsäure übereinstimmten; durch Eintragen von Natrium in seine siedende alkoholische Lösung wird das Nitril, wenn auch nur schwierig, zu dem einstweilen nicht näher untersuchten α, δ-Diphenyl-ε-amino-pentan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH(C₆H₅).CH₂.NH₂, reduziert.

82. E. Bjelouss: Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine, Olefine und gesättigter sekundärer Alkohole¹⁾.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Einwirkungsprodukte der Grignardschen Reagenzien auf Methyläthylacrolein¹⁾ erhielt ich noch folgende Verbindungen, über die ich hier kurz berichten will.

Methyl-4-octen-3-ol-5,

CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH(OH).CH₂.CH₂.CH₃,

dargestellt nach der von Grignard und Abelmann²⁾ beschriebenen Methode aus Propylchlorid und Methyl-äthyl-acrolein, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CHO. Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Sdp. 79—81°, 10 mm. Ausbeute 83 %.

0.1964 g Sbst.: 0.5460 g CO₂, 0.2256 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.73.

Gef. » 75.82, » 12.81.

D₄²⁵ = 0.8468; n_D²⁵ = 1.44456, woraus M = 44.60. Ber. M = 44.646.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

0.4054 g Sbst., 14.7623 g C₆H₆; 0.94° beobachtete Temperaturniedrigung, woraus M = 146.1. Ber. M = 142.

Essigsäureester. Mittels des Essigsäureanhydrids und Natriumacetats konnte ich keinen analysenreinen Ester erhalten. Ich wandte daher das Ver-

¹⁾ Siehe B. 43, 2330 [1910]; Thèse, Nancy, juillet 1910.

²⁾ Abelmann, Thèse, Lyon 1910.

fahren¹⁾ mit Pyridin und Acetylchlorid an. Sdp. 87—89°, 14 mm. Bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.2043 g Sbst.: 0.4931 g CO₂, 0.1966 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71.70, H 10.90.

Gef. » 71.99, » 11.40.

Chlorid. Dargestellt nach der Methode von Norris²⁾. Farbloses Liquidum. Sdp. 59—62°, 11 mm.

0.2277 g Sbst.: 0.1787 g AgCl.

C₉H₁₇Cl. Ber. Cl 22.09. Gef. Cl 19.40!

Ebenso wie aus den seinerzeit von mir erhaltenen³⁾ ungesättigten sekundären Alkoholen, stellte ich auch aus dem von Grignard beschriebenen Methyl-4-hexen-3-ol-5 und aus dem oben erwähnten Methyl-4-octen-3-ol-5 die zugehörigen Diolefine dar.

Methyl-4-hexadien-3.5, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH:CH₂.

Dieses Diolefin erhielt ich in einer Ausbeute von ca. 40 % aus dem Chlorid des Methylhexenols mittels Chinolin. Bei Anwendung der Ameisen- oder Oxalsäure-Methode erhielt ich eine überwiegende Menge von hochsiedenden Produkten von campherartigem Geruch, die wahrscheinlich aus Polymeren des Methylhexadiens bestanden.

Sehr bewegliche, flüchtige, farblose Flüssigkeit von leidlich angenehmem Geruch. Siedepunkt nach mehrmaliger Destillation 101—103°. Die Analyse lieferte zu geringe Zahlen für den Kohlenstoffgehalt, ein Umstand, der durch die große Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs erklärt werden kann.

0.2095 g Sbst.: 0.6662 g CO₂, 0.2441 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 86.73, » 13.04.

D₄²⁵ = 0.7407; n_D²⁵ = 1.45247; woraus M = 35.00. Ber. M = 33.533.

Methyl-4-octadien-3.5, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH:CH.CH₂.CH₃.

Nach der Oxalsäure-Methode von Zelinsky⁴⁾ mit einer Ausbeute von 56 % bereitet. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sdp. 148—151°.

0.2081 g Sbst.: 0.6626 g CO₂, 0.2484 g H₂O.

C₉H₁₆. Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. » 86.84, » 13.35.

D₄²⁵ = 0.7640; n_D²⁵ = 1.46285, woraus M = 44.70. Ber. M = 42.739.

¹⁾ B. **39**, 1736 [1906].

²⁾ Am. **38**, 638.

³⁾ B. **43**, 2330 [1910].

⁴⁾ B. **34**, 3249 [1901].

Die in jüngster Zeit vielfach mit Erfolg zur Anwendung kommenden katalytischen Reduktionsmethoden¹⁾ erlaubten mir, mehrere gesättigte, sekundäre Alkohole von verzweigter Struktur darzustellen, indem die olefinischen Alkohole, die durch die Einwirkung der Grignardschen Reagenzien auf das Methyläthylacrolein entstehen, der Hydrierung unterworfen wurden.

Ich verfuhr zu diesem Zwecke in folgender Weise: 20 g des olefinischen Alkohols, in 100 g absolutem Äther gelöst, werden mit ca. 4 g Platinschwarz in eine Mariottesche Flasche eingeführt. Die Flasche wird auf einer Schüttelmaschine horizontal festgehalten und mittels eines Kautschukschlauches mit einem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer verbunden. Nach sorgfältigem Verjagen der Luft aus der Flasche wird die letztere mit einem Korkpfropfen luftdicht geschlossen und in lebhafte Bewegung gesetzt. Nach 3–5 Stunden ist die Reduktion als vollendet zu betrachten, was durch die Beständigkeit des Reaktionsproduktes gegenüber Brom festgestellt werden kann. Der Wasserstoff im Gasometer befand sich unter dem Druck einer 5 Meter hohen Wassersäule (= $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Überdruck). Das Platinschwarz bereitete ich mir nach Loew²⁾. Ein sehr aktives Platinschwarz erhielt ich auch nach dem Verfahren von Mac Dermotte³⁾.

Methyl-4-hexanol-5, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Aus Methyl-4-hexenol-3-ol-5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch. Ausbeute 82 %. Sdp. 79–81°, 52 mm.

0.2190 g Sbst.: 0.5800 g CO_2 , 0.2732 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 72.40, H 13.80.

Gef. » 72.23, » 13.96.

$D_4^{25} = 0.8220$; $n_D^{25} = 1.42066$, woraus $M = 35.77$. Ber. $M = 35.835$.

Essigsäureester. Durch Erhitzen von 5 g Methylhexanol mit Essigsäureanhydrid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und Natriumacetat auf 140°. Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Sdp. 84–87°, 45 mm. Ausbeute ca. 75 %.

0.1585 g Sbst.: 0.3996 g CO_2 , 0.1665 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 68.30, H 11.40.

Gef. » 68.76, » 11.75.

Chlorid. Die Methode von Norris ist wegen der Unvollständigkeit, mit der in diesem Falle die Esterifizierung stattfindet, von geringer Verwendbarkeit. Will man nach derselben Methode das Bromid darstellen, so erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der wohl durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Bromid entsteht. Ich benutzte deshalb Phosphorpentachlorid,

¹⁾ Fokin, Ch. Z. 1906, II, 759; 1907, II, 1324; Willstätter, B. 41, 1477 [1908]; Fournier, Bl. [4] 7, 23 [1910]; Vavon, Bl. [4] 9, 256 [1911].

²⁾ B. 23, 289 [1890].

³⁾ Am. 32, 366 [1910].

mit welchem ich das gewünschte Chlorid in Gestalt einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit erhielt. Sdp. 53—58°, 36 mm. Ausbeute ca. 80 %.

0.1890 g Subst.: 0.2036 g AgCl.

$C_7H_{15}Cl$. Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.63.

Methyl-4-heptanol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$.

Durch Reduktion des Methyl-4-heptenols-3.5. Ziemlich angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Sdp. 98—99°, 75 mm. Ausbeute 80 %.

0.2154 g Subst.: 0.5821 g CO_2 , 0.2681 g H_2O .

$C_8H_{18}O$. Ber. C 73.84, H 13.85.

Gef. » 73.70, » 13.93.

$D_4^{25} = 0.8268$; $n_D^{25} = 1.42606$, woraus $M = 40.29$. Ber. $M = 40.438$.

Essigsäureester. Wie der vorhergehende Ester dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 103—104°, 75 mm.

0.2053 g Subst.: 0.5086 g CO_2 , 0.2121 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 67.33, H 10.94.

Gef. » 67.57, » 11.48.

Chlorid. Wie das oben beschriebene erhalten. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 83—86°, 79 mm.

0.2647 g Subst.: 0.2589 g AgCl.

$C_8H_{17}Cl$. Ber. Cl 23.88. Gef. Cl 23.63.

Methyl-4-octanol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Durch Hydrierung des Methyloctenols. Farbloses, stark riechendes Liquidum. Sdp. 74—76°, 9 mm. Ausbeute 80 %.

0.1946 g Subst.: 0.5330 g CO_2 , 0.2447 g H_2O .

$C_9H_{20}O$. Ber. C 75.00, H 13.90.

Gef. » 74.70, » 13.97.

$D_4^{25} = 0.8156$; $n_D^{25} = 1.42616$, woraus $M = 45.25$. Ber. $M = 45.041$.

Nach demselben oben erwähnten Verfahren stellte ich auch aus diesem Alkohol das Acetat und Chlorid dar.

Dimethyl-4.7-octanol-5,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Erhalten durch Hydrierung des Dimethyl-4.7-octenols-3.5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 102—104°, 34 mm. Ausbeute 75 %.

0.3364 g Subst.: 0.7338 g CO_2 , 0.2625 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 76.00, H 13.90.

Gef. » 76.24, » 14.24.

$D_4^{25} = 0.8125$; $n_D^{25} = 1.42596$, woraus $M = 49.82$. Ber. $M = 49.644$.

Zur besseren Charakterisierung der hier beschriebenen gesättigten Alkohole versuchte ich ferner deren Phenylurethane darzustellen. Zu diesem Zwecke vermischte ich jedesmal 2 g des betreffenden Alkohols mit der berechneten Menge Phenylisocyanat. Ich konnte immer das Eintreten einer Reaktion auf Grund einer Temperaturerhöhung des Gemisches, wie auch auf Grund des Verschwindens des charakteristischen Geruches des Phenylisocyanats, beobachten. Mir gelang aber nur die Isolierung der Urethane des eben beschriebenen Alkohols $C_{10}H_{22}O$ und des nächsten Homologen $C_{11}H_{24}O$.

Phenylurethan des Dimethyl-4.7-octanol-5.

Büscheiförmige Nadeln. Schmp. 39—40°.

0.1885 g Sbst.: 9.00 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{27}NO_2$. Ber. N 5.70. Gef. N 5.35.

Dimethyl-4.8-nonanols-5,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Durch Hydrierung des Dimethyl-4.8-nonenols-3.5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 98—99°, 11 mm. Ausbeute 80%.

0.2000 g Sbst.: 0.5633 g CO_2 , 0.2568 g H_2O .

$C_{11}H_{24}$. Ber. C 76.70, H 13.90.

Gef. » 76.82, » 14.27.

$D_4^{25} = 0.8126$; $n_D^{25} = 1.42956$, woraus $M = 54.63$. Ber. $M = 54.247$.

Neben dem Acetat und Chlorid stellte ich auch das Phenylurethan dieses Alkohols dar. Krystallinische Büschel. Schmp. 43—44°.

Methyl-4-hexen-4, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$.

Ich erhielt diesen Kohlenwasserstoff durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Pyridin aus dem Bromid des Methylhexanols (s. d.). Äußerst flüchtige, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 85—90°. Ausbeute ca. 45%.

0.2151 g Sbst.: 0.6785 g CO_2 , 0.2904 H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.84, » 14.90.

$D_4^{25} = 0.7301$; $n_D^{25} = 1.41319$, woraus $M = 33.49$. Ber. $M = 33.928$.

Nach seiner Bildungsweise kommt diesem Carbür die obige Konstitutionsformel zu (Sayzewsche Regel).

Methyl-4-hepten-4, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

In derselben Weise wie der obige Kohlenwasserstoff aus dem Bromid des Methylheptanols erhalten. Farblose, leicht flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 115—120°. Ausbeute ca. 55%.

0.2100 g Subst.: 0.6558 g CO₂, 0.2728 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.17, » 14.54.

$D_4^{25} = 0.7411$; $n_D^{25} = 1.41712$, woraus $M = 38.07$. Ber. $M = 38.531$.

Methyl-4-octen-4, CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH₂.CH₃.

Aus dem Bromid des Methyloctanols hergestellt. Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Sdp. 133—138°. Ausbeute 55%.

0.1680 g Subst.: 0.5254 g CO₂, 0.2199 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.29, » 14.65.

$D_4^{25} = 0.7388$; $n_D^{25} = 1.41781$, woraus $M = 42.96$. Ber. $M = 43.134$.

Dimethyl-4.7-octen-4,
CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH(CH₃).CH₃.

Aus dem Bromid des Dimethyloctanols gewonnen. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 152—157°. Ausbeute 50%.

0.1940 g Subst.: 0.6082 g CO₂, 0.2518 g H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.50, » 14.52.

$D_4^{25} = 0.7460$; $n_D^{25} = 1.41889$, woraus $M = 47.37$. Ber. $M = 47.737$.

Dimethyl-4.8-nonen-4,
CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₃.

Aus dem Bromid des Dimethylnonanols erhalten. Farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 165—169°. Ausbeute 52%.

0.1731 g Subst.: 0.5409 g CO₂, 0.2243 g H₂O.

C₁₁H₂₂. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.22, » 14.50.

$D_4^{25} = 0.75301$; $n_D^{25} = 1.42776$, woraus $M = 52.59$. Ber. $M = 52.340$.

Zur Charakterisierung aller eben beschriebenen Olefine habe ich deren Dibromide dargestellt.

Im Laufe meiner Arbeit ließ ich auch Phenylmagnesiumbromid und α -Naphthylmagnesiumbromid auf Methyl-äthylacrolein einwirken in der Absicht, die entsprechenden aromatischen Alkohole zu erhalten. Ich stieß aber dabei auf eine unerwartete Schwierigkeit: diese Alkohole, die folgende Struktur besitzen sollten:



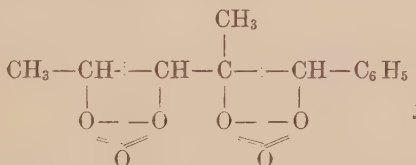
deren Hydroxyl also einem Kohlenstoffatom benachbart ist, an das kein Wasserstoff gebunden ist, spalteten selbst bei der Destillation im Vakuum

Wasser ab, um sich in diolefinische Carbüre zu verwandeln! Um nun die Konstitution dieser Carbüre zu erforschen, unterwarf ich sie der Oxydation mit Ozon. Dabei waren folgende zwei Strukturformeln in Betracht zu ziehen (sofern man von der Bildung eines neuen Ringsystems absieht):



Die Formel I bedingt die Wanderung der CH_3 -Gruppe aus Position 2 nach 3; sie scheint aber unzutreffend zu sein, weil das Carbür Sublimatlösung nicht fällt, was bei seiner angenommenen Allen-Struktur der Fall sein sollte.

Die Formel II ergibt sich aus der Wanderung der OH-Gruppe aus der Stellung 1 nach 3 unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung von 2 nach 1. Wäre diese Formel richtig, so hätte ich bei der Zersetzung der Ozonide der Carbüre Benzaldehyd (resp. Naphthaldehyd), Methylglyoxal und Äthanal finden sollen, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Aber trotz mehrfach angestellter Versuche gelang es mir, nur Benzaldehyd und Naphthaldehyd aus den Zersetzungsprodukten der Ozonide zu isolieren, so daß die Formel II, wenn auch als wahrscheinlich, so doch noch als unbewiesen gelten muß.

Phenyl-1-methyl-2-pentadien-1.3 (?). Da mir die Analyse zeigte, daß der durch die Einwirkung von Methyl-äthyl-acrolein auf Phenylmagnesiumbromid entstehende Alkohol mit großen Mengen eines neuen Carbürs und Diphenyl vermenget war, so versuchte ich die Trennung des Alkohols von seinen Verunreinigungen dadurch zu bewerkstelligen, daß ich die Reaktionsmasse im Vakuum auf dem Ölbad erhitzte. Als die Temperatur des Ölbad auf 150° gestiegen war, stellte sich plötzlich im Inneren des Destillierkolbens eine heftige Reaktion ein, die von beträchtlicher Wärme- und Dampfentwicklung begleitet war. Die zum größten Teil im Rezipienten kondensierten Dämpfe wurden mehrmals destilliert, wobei ich eine gelbliche, ziemlich bewegliche, stark riechende Flüssigkeit erhielt, die bei $228\text{--}231^\circ$ unter 753 mm Druck siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte, die auf einen durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstandenen Kohlenwasserstoff hinwiesen:

0.2370 g Sbst.: 0.7901 g CO₂, 0.1972 g H₂O.

C₁₂H₁₄. Ber. C 91.13, H 8.88.

Gef. » 90.92, » 9.31.

$D_4^{25} = 0.8986$; $n_D^{25} = 1.52571$, woraus $M = 53.94$. Ber. $M = 53.361$
(für 5 Doppelbindungen).

Phenyl-1-methyl-2-pentan, CH₃.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.C₆H₅.

Durch direkte Reduktion des Phenyl-methyl-pentenols erhalten.
Farblose, bewegliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp.
203—207°.

0.1905 g Sbst.: 0.6215 g CO₂, 0.1925 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.90, H 11.10.

Gef. » 88.98, » 11.31.

$D_4^{25} = 0.8584$; $n_D^{25} = 1.48273$, woraus $M = 53.87$. Ber. $M = 54.151$.

α -Naphthyl-1-methyl-2-pentadien-1.3 (?). Wie der vorhergehende aromatische Kohlenwasserstoff dargestellt. Gelbliche, wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch. Sdp. 178—181°, 12 mm Druck. Die Analyse zeigt einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, der wohl durch beigemengtes Naphthalin, das nur schwer zu beseitigen ist, bedingt ist.

0.2467 g Sbst.: 1.1992 g CO₂, 0.2507 g H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 92.30, H 7.70.

Gef. » 92.86, » 7.99.

$D_4^{25} = 0.9801$; $n_D^{25} = 1.56967$, woraus $M = 69.60$. Ber. $M = 68.788$
(für 7 Doppelbindungen).

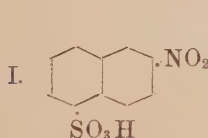
Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. V. Grignard, unter dessen Leitung und in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen tief empfundenen Dank für die unablässige Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle auszusprechen, so wie den HHrn. Ch. Courtot und M. J. Varin für ihre in liebenswürdigster Weise erwiesenen Dienste meine verbindlichste Anerkennung auszudrücken.

Institut chimique de l'Université de Nancy.

83. H. Kappeler: Über die Sulfurierung von β -Nitronaphthalin¹⁾.

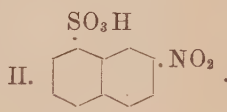
(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Wird β -Nitronaphthalin mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte sulfuriert, so entstehen zwei Monosulfosäuren. Sie können in Form der Natriumsalze isoliert und durch fraktionierte Krystallisation der Chloride getrennt werden. Da fast sämtliche isomeren β -Naphthylamin-monosulfosäuren bekannt sind, so konnte die Stellung der Sulfogruppe nach Reduktion der Nitrosulfosäure durch Identifizierung mit der betreffenden Amidosaure resp. deren Natriumsalz ermittelt werden. So ergab sich, daß im 2-Nitronaphthalin die Sulfogruppe teils in die 5-Stellung, teils in die 8-Stellung tritt; die in etwas reichlicherer Menge entstehende 2-Nitronaphthalin-5-sulfosäure (I) ist charakterisiert durch das Chlorid vom Schmp. 127°, die 2-Nitronaphthalin-8-sulfosäure (II) durch das Chlorid vom Schmp. 169—170°.



Chlorid, Schmp. 127°;

Amid, Schmp. 223—224°.



Chlorid, Schmp. 169—170°;

Amid, Schmp. 261—262°²⁾.

Die Sulfurierung des β -Nitronaphthalins verläuft demnach vollkommen analog derjenigen des β -Naphthylamins.

¹⁾ Die Untersuchung der Sulfosäuren des β -Nitronaphthalins wurde, im Zusammenhang mit Arbeiten über die Sulfiazofarbstoffe (vergl. Fr. Fichter, J. Fröhlich und M. Jalon, B. **40**, 4420 [1907]) und mit dem Ziele der Darstellung von β -Amino-naphthalinmercaptanen, von H. A. Hoz im hiesigen Laboratorium begonnen, aber nicht zum Abschluß gebracht.

Fr. Fichter.

²⁾ Die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide stehen in demselben Verhältnis, wie man es bei 2.5- und 2.8-Abkömmlingen zu beobachten gewöhnt ist; z. B.: 2-Chlornaphthalin-5-sulfochlorid, Schmp. 69° (Cleve, B. **25**, 2481 [1892]), 2-Chlornaphthalin-8-sulfochlorid, Schmp. 129° (Arnell, Bl. [2] **45**, 184 [1886]), 2-Chlornaphthalin-5-sulfamid, Schmp. 214° (Cleve, B. **25**, 2481 [1892]), 2-Chlornaphthalin-8-sulfamid, Schmp. 235° (Forsling, B. **21**, 2803 [1888]), 2-Bromnaphthalin-5-sulfochlorid, Schmp. 77°, 2-Bromnaphthalin-8-sulfochlorid, Schmp. 147° (Lindall, B. **24** Ref., 706 [1891]).

2-Nitro-naphthalin-5-sulfochlorid und 2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid.

10 g gepulvertes β -Nitronaphthalin¹⁾ werden in kleinen Portionen unter Schütteln in 50 g eisgekühlte, rauchende Schwefelsäure eingetragen. Wenn alles gelöst ist, gießt man auf 150 g Eis und vermischt mit 150 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Die dabei ausfallenden Natriumsalze werden nach dem Umkrystallisieren auf dem üblichen Wege mittels Phosphorpentachlorid in die Chloride der β -Nitronaphthalinsulfosäuren verwandelt.

Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol erhält man zwei Körper; der eine bildet große, schwach gelbe Prismen vom Schmp. 127° und erwies sich als 2-Nitro-naphthalin-5-sulfochlorid; der andere, weniger lösliche, wird in Form von kleinen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. $169\text{--}170^{\circ}$ erhalten und erwies sich als 2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid.

2-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid. 0.1680 g Sbst.: 0.0976 g AgCl. — 0.2052 g Sbst.: 0.1733 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₄NClS. Ber. Cl 12.91, S 11.78.

Gef. » 12.85, » 11.60.

2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid. 0.1828 g Sbst.: 0.0910 g AgCl. — 0.1743 g Sbst.: 0.1451 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₄NClS. Gef. Cl 13.20, S 11.43.

Durch Verseifung der beiden isomeren Sulfochloride mit Hilfe kochender Natriumcarbonatlösung gewinnt man die Sulfosäuren als weiße, feinkrystallinische Niederschläge. Besser zur Charakterisierung geeignet sind die aus den Chloriden durch Kochen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak darstellbaren Amide.

2-Nitro-naphthalin-5-sulfonamid: gelbliche, vier- und sechsseitige Tafeln, aus Alkohol, vom Schmp. $223\text{--}224^{\circ}$.

1.1241 g Sbst.: 10.2 ccm N (17° , 742 mm). — 0.1042 g Sbst.: 0.1127 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₄N₂S. Ber. N 11.11, S 12.69.

Gef. » 11.20, » 12.47.

2-Nitro-naphthalin-8-sulfonamid: weiße, krystallinische Schuppen, aus Alkohol, vom Schmp. $261\text{--}262^{\circ}$.

0.1109 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 734 mm). — 0.1676 g Sbst.: 0.1529 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₄N₂S. Ber. N 11.11, S 12.69.

Gef. » 10.82, » 12.53.

¹⁾ Dargestellt im wesentlichen nach Hantzsch und Blagden, B. 33, 2553 [1900].

Amido-naphthalin-sulfosäuren.

4 g der betreffenden Nitronaphthalinsulfosäure oder deren Natriumsalz werden zur Reduktion in eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 22.5 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und mit wenig Wasser erwärmt. Durch Hinzufügen von einigen granulierten Zinnstücken wird die Reaktion eingeleitet. Nach kurzer Zeit verändert sich die Substanz: es bildet sich die schwer lösliche Amidosäure. Sie wird abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert. Die Lösungen beider Naphthylaminsulfosäuren, sowie ihrer Salze fluorescieren blau.

Die aus dem niedriger schmelzenden Sulfochlorid, Schmp. 127°, erhaltene β -Naphthylamin-sulfosäure bildet feine, weiße Nadeln. Ihr Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen, farblosen Tafeln mit 5 Molekülen Krystallwasser, welche an der Luft sehr rasch verwittern und dann eine gelbliche Farbe annehmen.

0.2860 g Sbst.: 0.0746 g H_2O .

$C_{10}H_8O_3NSNa + 5H_2O$. Ber. H_2O 26.80. Gef. H_2O 26.08.

0.1218 g Sbst.: 0.1150 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_3NSNa$. Ber. S 13.06. Gef. S 12.97.

Das Calciumsalz bildet gelbliche, verwitternde Krystalle. Durch alle diese Eigenschaften ist die Substanz sicher zu identifizieren mit der zuerst von Forsling¹⁾ näher beschriebenen »Dahlschen β -Naphthylaminsulfosäure«, der 2-Naphthylamin-5-sulfosäure.

Die aus dem bei 169–170° schmelzenden β -Nitronaphthalinsulfochlorid erhaltene β -Naphthylamin-sulfosäure krystallisiert aus Wasser in grau-violetten Nadeln (nicht weißen, wie Forsling angibt²⁾). Ihr Natriumsalz bildet, aus Wasser umkrystallisiert, rosarote Krystalle ohne Krystallwassergehalt.

0.1345 g Sbst.: 0.1286 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_3NSNa$. Ber. S 13.06. Gef. S 13.13.

Das Calciumsalz der Säure ist ebenfalls rosarot. Durch alle angegebenen Eigenschaften ist die Substanz sicher zu identifizieren mit der zuerst von Forsling³⁾ näher beschriebenen »Badischen β -Naphthylaminsulfosäure«, der 2-Naphthylamin-8-sulfosäure.

Basel, Anorgan. Abt. d. Chem. Anstalt, Februar 1912.

¹⁾ B. 20, 2103 [1887]; vergl. auch Erdmann, A. 275, 277 [1893].

²⁾ B. 20, 2100 [1887].

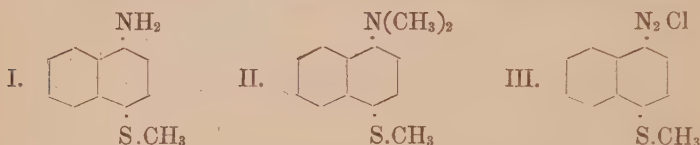
³⁾ B. 20, 2100 [1887]; vergl. auch Erdmann, A. 275, 280 [1893].

84. Th. Zincke und Fr. Schütz: Über 1.4-Amido-naphthyl-mercaptan. II.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

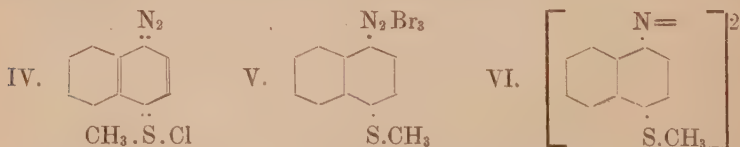
(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Unsere weiteren Versuche¹⁾ betreffen hauptsächlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf [Amino-naphthyl]-methyl-sulfid (I) und auf [Dimethylamino-naphthyl]-methyl-sulfid (II):



Mit Amylnitrit und Salzsäure, nicht aber mit salpetriger Säure, läßt sich die Aminoverbindung (I) leicht in ein sehr beständiges Diazoniumchlorid überführen, welchem, wenn es ein normales Diazosalz ist, die Formel III zukommen würde. Die Verbindung ist aber intensiv grün gefärbt und zeigt auch sonst einige Eigentümlichkeiten, so daß man die Frage aufwerfen kann, ob hier nicht eine chinoide Verbindung mit vierwertigem Schwefel vorliegt, wie es Formel IV ausdrückt. Für diese Auffassung könnte unter anderem auch sprechen, daß sowohl das zugehörige Amino-sulfoxyd als auch das Amino-sulfon, welche bereits vierwertigen bzw. sechswertigen Schwefel enthalten, farblose oder nur wenig gefärbte Diazoniumsalze geben²⁾.

Ein direkter Beweis für das Vorliegen einer chinoiden Verbindung konnte aber nicht erbracht werden, wir lassen die Frage daher vorläufig unerörtert und nehmen die Formel III an.



Gegen β -Naphthol und gegen Dimethylanilin reagiert die Diazoverbindung in normaler Weise, es entstehen Azofarbstoffe (vergl. den experimentellen Teil); ein Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl, Halogen oder Cyan hat sich nicht erreichen lassen. Mit

¹⁾ Erste Mitteilung, B. 45, 471 [1912].

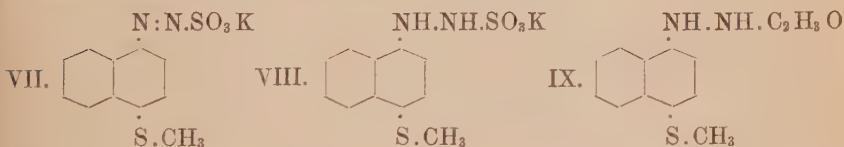
²⁾ Untersucht sind diese Verbindungen, welche sowohl mit Natriumnitrit als auch mit Amylnitrit dargestellt werden können, noch nicht.

Alkali, Soda oder feuchtem Silberoxyd entstehen unter Stickstoffentwicklung fast schwarze, schwer lösliche Produkte. Bei der Einwirkung von Brom bildet sich ein beständiges Perbromid (V), das aber nicht in ein Diazoimid übergeführt werden konnte. Zinnchlorür bewirkt Reduktion, ein Hydrazinderivat entsteht aber nicht, sondern die ursprüngliche Aminoverbindung (I).

Eingehender ist dann noch die Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf das Diazoniumchlorid (III) untersucht worden. Freie schweflige Säure führt Reduktion zur Aminoverbindung (I) herbei, gleichzeitig entsteht eine gelbrote, zersetzliche Verbindung, vielleicht das Diazoaminoderivat dieser Reihe; näher untersucht ist sie nicht.

Mit neutralem schwefligsaurem Alkali reagiert das Diazoniumchlorid (III) unter Bildung der symmetrischen Azoverbindung (VI), also in derselben Weise wie die Diazosalze von α - und β -Naphthylamin¹⁾; die Bildung eines Zwischenproduktes, eines Diazosulfonats, haben wir aber nicht beobachten können; glatt verläuft die Reaktion keinenfalls.

Im Gegensatz dazu reagieren die sauren schwefligsauren Salze sehr glatt mit dem Diazoniumchlorid, es entstehen beständige Diazosulfonate (Formel VII). In konzentrierter Salzsäure lösen sich diese Sulfonate mit blutroter Farbe, die allmählich in grün übergeht. Die Lösung enthält jetzt neben schwefliger Säure das Diazoniumchlorid (III); beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bildet sich dagegen ein schwer löslicher, roter Körper, dessen Natur nicht aufgeklärt ist.

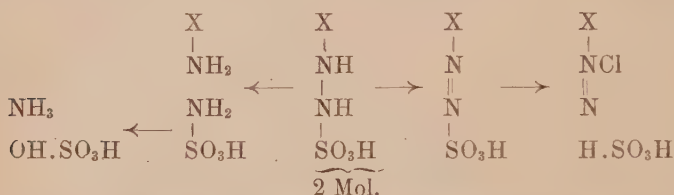


Bei der Einwirkung von Brom spaltet sich ebenfalls schweflige Säure ab, es entsteht das Perbromid (V). Zinnchlorür bewirkt Rückbildung der Aminoverbindung (I), während bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure die Hydrazin-sulfonate (VIII) sich bilden.

Gegen konzentrierte Salzsäure verhalten sich die Hydrazin-sulfonate genau wie die Diazo-sulfonate, sie gehen mit blutroter Farbe in Lösung; verdünnt man jetzt mit Wasser, so scheidet sich ein

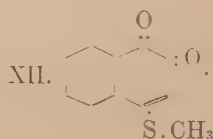
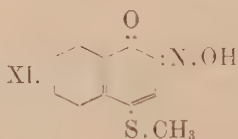
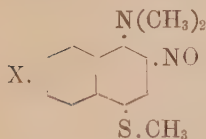
¹⁾ Vergl. Hantzsch, B. 30, 73 u. 80 [1897].

gelber, flockiger Niederschlag aus, und schließlich tritt, namentlich bei vorsichtigem Erwärmen, vollständige Zersetzung ein. Die Zersetzungsprodukte sind Stickstoff, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelsäure und die ursprüngliche Aminoverbindung (I). Augenscheinlich hat eine gegenseitige Oxydation und Reduktion stattgefunden, wobei sich 2 Mol. Hydrazin-sulfonsäure zu Ammoniak, Sulfamin-säure und Diazosulfosäure umsetzen; durch Zerfall der beiden Sulfoverbindungen entstehen dann die weiteren Produkte, wie es das folgende Schema angibt ($X = .C_{10}H_6.S.CH_3$):



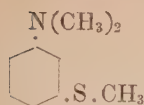
Auch mit verdünnten Säuren tritt eine weitgehende Zersetzung der Hydrazin-sulfosäure ein, was die Darstellung des freien Hydrazins sehr erschwert: wir haben es nur in Form der Acetyl-Verbindung (IX) isolieren können (vergl. den experimentellen Teil).

In eigenartiger Weise wirkt Amylnitrit auf das Dimethyl-amino-Derivat (II): in leidlicher Ausbeute entsteht das Sulf-methyl- β -naphthochinon (XII); die Reaktion vollzieht sich am besten in ameisensaurer Lösung, weniger gut in essigsaurer. Ihr Verlauf ist schwer zu deuten, da Zwischenprodukte nicht beobachtet werden konnten. Vielleicht handelt es sich um einen Oxydations-prozeß, dem Anlagerung von salpetriger Säure vorausgehen könnte. Andererseits läßt sich denken, daß zunächst eine Nitroso-Verbindung (X) entsteht, welche durch hydrolytische Spaltung und Umlage-rung in ein Oxim (XI) übergeht, aus dem dann das Chinon (XII) sich bilden würde.

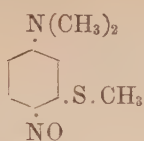


Gegen diese an sich naheliegende Annahme sprechen aber Beobachtungen, welche Hr. J. Müller im hiesigen Institut bei der Untersuchung des 1.3-Dimethylamino-phenyl-mercaptans (XIII) gemacht hat. Ein direkter Übergang in das Chinon unter dem Einfluß von salpetriger Säure findet hier nicht statt; man erhält die Nitroso-

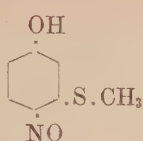
Verbindung (XIV), aus welcher sich erst mit Hilfe der Oxyverbindung (XV) und des Aminoderivats das Chinon (XVI) darstellen läßt.



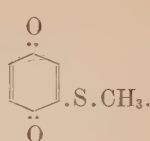
XIII.



XIV.



XV.



XVI.

Das Sulfmethyl- β -naphthochinon verhält sich gegen *o*-Phenylendiamin wie β -Naphthochinon: ohne Abspaltung der Schwefelgruppe entsteht ein Naphthazin-Derivat. Bei der Einwirkung von Anilin wird dagegen Methylmercaptan abgespalten, und je nach den Bedingungen erhält man das Monanilid oder das Dianilid des β -Naphthochinons¹⁾. Auch mit Alkali tritt Zersetzung ein, es bildet sich das bekannte Oxy- α -naphthochinon, während bei der Einwirkung von Chlor Dichlor- β -naphthochinon²⁾ entsteht (vergl. den experimentellen Teil).

Experimenteller Teil³⁾.

1.4-Sulfmethyl-naphthalin-diazoniumchlorid (Formel III).

Die Diazotierung des 1.4-Amino-naphthylmethylsulfids bot zunächst im Gegensatz zu den entsprechenden Phenyl- und Toly-Verbindungen Schwierigkeiten, gelang aber leicht, als an Stelle von salpetriger Säure Amylnitrit angewendet wurde.

10 g der Aminoverbindung, in 100 ccm Alkohol gelöst, versetzt man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure, kühlt mit Wasser und gibt auf einmal unter Umrühren 10 ccm Amylnitrit hinzu, wodurch das salzsaure Salz rasch mit tiefdunkelgrüner Farbe in Lösung geht. Bald scheidet sich, nötigenfalls nach Zugabe von 50–100 ccm Äther das Diazoniumchlorid in rasch wachsenden Büscheln grüner, seidenglänzender Nadeln ab. Zur Reinigung löst man es bei etwa 40° in absolutem Alkohol und versetzt das Filtrat mit Äther.

Feine, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen von zeisiggrüner Farbe, bei 120° sich zersetzend. In der Flamme verpufft das Diazosalz nur schwach, durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden. In Wasser ist es mit tiefdunkelgrüner Farbe leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. In reinem Zustand kann das Salz, ohne Zersetzung zu erleiden, längere Zeit aufbewahrt werden.

¹⁾ B. 14, 1493 [1881]; 15, 481 [1882].

²⁾ B. 19, 2499 [1886].

³⁾ Vergl. auch die Dissertation, Marburg 1911.

0.1700 g Sbst.: 0.0996 g AgCl. — 0.1486 g Sbst.: 0.1447 g BaSO₄. —
0.1348 g Sbst.: 13.3 ccm N (15°, 761 mm).

C₁₁H₉N₂SCl. Ber. Cl 14.98, S 13.55, N 11.84.

Gef. » 14.49, » 13.37, » 11.71.

Zur näheren Charakterisierung der Diazoverbindung wurden das Platindoppelsalz und das Chromat hergestellt, ferner direkt aus der Amidoverbindung das Nitrat, das Sulfat und das Bromid; die drei zuletzt erwähnten Salze sind ebenfalls intensiv grün gefärbt.

Das Perbromid (Formel V) zeichnet sich durch große Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus; man stellt es am besten in heißer Eisessiglösung dar. Beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich in langen, glänzenden, olivefarbenen Nadeln vom Zersetzungspunkt 135° ab.

0.1447 g Sbst.: 0.1861 g AgBr.

C₁₁H₉N₂SBr₃. Ber. Br 54.40. Gef. Br 54.73.

Aceton entzieht Brom und bildet das Diazoniumbromid zurück. Mit Ammoniak entstehen unter Stickstoffentwicklung schwarze Produkte, ein Diazoimid konnte nicht erhalten werden.

Die Diazoverbindung kuppelt mit β -Naphthol und mit Dimethylanilin unter Bildung von gut charakterisierten Verbindungen, während die Einwirkung von Anilin zu undefinierbaren Produkten führte. Der Ersatz der Diazogruppe durch Jod, Cyan und Hydroxyl gelang nicht, ebenso blieb die Einwirkung von Alkalien ohne greifbares Resultat; die entstandenen schwarzroten Produkte ließen sich nicht reinigen. Zinnchlorür reduziert die Diazoverbindung zur Aminoverbindung. Das dabei als Zwischenprodukt auftretende Hydrazinderivat konnte nicht isoliert werden; es ist gegen Säuren empfindlich (vergl. unten). Neutrale Sulfite bewirken Bildung einer symmetrischen Azoverbindung, während saure Sulfite zu Diazosulfonaten führen.

4-Sulfmethyl-2'-oxy-1.1'-azonaphthalin. Eine Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Wasser tropft man in eine alkalische Lösung von 1 g β -Naphthol. Der dunkelrote, schillernde Niederschlag wird in Aceton gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Metallisch grünglänzende Krystallwarzen von rotem Bruch, in Aceton und Eisessig schwer löslich.

0.1279 g Sbst.: 0.0888 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆N₂SO. Ber. S 9.31. Gef. S 9.53.

4-Sulfmethylnaphthalin-1.1'-azo-4'-dimethylaminobenzol. Man suspendiert 3 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Chloroform und gibt unter Kühlung 1.5 g Dimethylanilin zu. Nach kurzem Stehen wird mit 30 ccm Methylalkohol versetzt und das Abgeschiedene aus einem Gemisch von 20 ccm Chloroform und 10 ccm Methylalkohol umkrystallisiert (3.4 g). Große, stark glänzende, purpurrote Blätter vom Schmp. 155°, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und Äther, wenig in Alkohol und

Benzin. Die essigsäure Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure blau; das tief gefärbte Salz kann durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung als grün schillerndes Krystallpulver abgeschieden werden; es wird sehr leicht hydrolytisch gespalten und gibt im Vakuum den Chlorwasserstoff wieder ab unter Rückbildung der roten Base.

0.1505 g Sbst.: 0.1114 g BaSO₄.

C₁₉H₁₉N₃S. Ber. S 9.99. Gef. S 10.14.

4.4'-Disulfmethyl-1.1'-azonaphthalin. (Formel VI.)

Man tropft eine Lösung von 5 g Diazoniumchlorid in 50 ccm Wasser in der Kälte in 200 ccm 10-proz. neutraler Kaliumsulfidlösung, wobei unter Stickstoffentwicklung ein roter Niederschlag ausfällt, den man in Chloroform löst. Nach dem Verdunsten erhält man die Azoverbindung in dunkelroten, metallisch grünschimmernden Prismen, die mit Äther abgespült werden. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, kaum in Äther. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurde die Azoverbindung in das früher beschriebene 1.4-Aminonaphthyl-methylsulfid übergeführt, wodurch ihre Konstitution bewiesen wurde.

0.1394 g Sbst.: 0.1717 g BaSO₄.

C₂₂H₁₈N₂S₂. Ber. S 17.13. Gef. S 16.91.

1.4-Sulfmethyl-naphthalin-diazo-sulfosaures Kalium. (Formel VII.)

Eine Lösung von 20 g Diazoniumchlorid in 200 ccm Wasser gießt man nach und nach in ein Gemisch von 100 ccm 40% Natriumbisulfidlauge und 200 ccm kalt gesättigter Chlorkaliumlösung. Das zuweilen als rotes Harz ausfallende Reaktionsprodukt wird nach 1/2 Stunde orangefarben und krystallinisch und kann dann abgesaugt werden. Es wird erst mit verdünnter Chlorkaliumlösung und dann mit Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man in heißem Wasser und setzt heiße Chlorkaliumlösung zu. (Ausbeute 23 g.)

Das Kaliumsalz bildet kleine, gelbe Blättchen, welche bei etwa 220° unter Zersetzung schmelzen. In größeren, sehr schön glänzenden Flittern erhält man es durch Lösen in 200 Tln. 96-proz. Alkohol, den man nachher mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, viel schwerer in Alkohol. Beim Ansäuern zersetzt sich die Lösung des Salzes allmählich unter Abgabe von Schwefeldioxyd.

0.1747 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1456 g Sbst.: 0.2114 g BaSO₄. — 0.3024 g Sbst.: 0.0840 g K₂SO₄.

C₁₁H₉N₂S₂O₃K. Ber. N 8.74, S 20.09, K 12.22.

Gef. » 8.63, » 19.94, » 12.47.

Die freie Sulfosäure ist unbeständig; sie kann erhalten werden, wenn man das in Alkohol suspendierte Kaliumsalz mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit sofort in kaltes Wasser eingießt. Gelbe Flocken, die beim längeren Stehen sich unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzen; mit Alkalien liefert sie die Salze zurück.

Das Natriumsalz, in analoger Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet, aus 80-proz. Aceton umkrystallisiert, schöne, leuchtend gelbe Flitter vom Zersetzungspunkt 200°. Leichter löslich als das Kaliumsalz.

0.1658 g. Sbst.: 13.1 cem N (15°, 741 mm). — 0.3471 g Sbst.: 0.0787 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$. Ber. N 9.21, Na 7.58.

Gef. » 9.13, » 7.35.

Das Bariumsalz, aus dem Kaliumsalz durch Fällung mit Chlorbariumlösung dargestellt, besteht aus glänzenden, gelben Blättchen, die sich selbst in der Siedehitze in Wasser kaum lösen. Das Silbersalz, ebenfalls durch Fällung hergestellt, krystallisiert aus viel heißem Wasser in langen, zu Büscheln und Garben vereinigten, gelbgrünen Nadeln.

Einwirkung von Salzsäure. Wird das Diazosulfonat mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so entsteht zunächst eine tiefdunkelrote Lösung, welche allmählich schweflige Säure abgibt und schließlich Diazoniumchlorid enthält, das in verschiedener Weise sicher nachgewiesen werden konnte. Wodurch die intensiv rote Farbe der Lösung hervorgerufen wird, hat sich nicht feststellen lassen.

1.4-Sulfmethyl-naphthyl-hydrazin-sulfosaures Kalium. (Formel VIII.)

5 g Diazokaliumsulfonat löst man in 250 cem kochendem Wasser, gibt 3 g Zinkstaub und tropfenweise 5 cem Essigsäure (2-fachnorm.) zu. Ist die rotgelbe Farbe verschwunden, so wird filtriert und die Lösung mit 50 cem heißgesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das hydrazinsulfosaure Kalium ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Chlorkalium kann es gereinigt werden.

Lange, farblose, glänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt 199—200°, die sich beim Aufbewahren gelbbraun färben; leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft von der Oberfläche aus gelb und schließlich braun. Kupfer- und Silbersalze werden in neutraler Lösung von den Hydrazinsulfonaten leicht reduziert.

0.1665 g Sbst.: 0.2418 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. S 19.89. Gef. S 19.94.

Das charakteristische Bariumsalz erhält man beim Versetzen der heißen Lösung des Kaliumsalzes mit der nötigen Menge Chlor-

barium in weißen, sehr dünnen, verfilzten Nadeln, die in Wasser kaum löslich sind. Selbst bei längerem Aufbewahren färbt es sich, im Gegensatz zum Kaliumsalz, kaum gelblich.

0.3023 g Sbst.: 0.1008 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂N₄S₄O₆ Ba. Ber. Ba 19.52. Gef. Ba 19.57.

Die freie Hydrazin-sulfosäure kann nicht wie die Diazosulfosäure aus ihren Salzen hergestellt werden; Essigsäure und besonders Mineralsäuren bewirken weitgehende Veränderungen (vergl. das Folgende):

Einwirkung von Salzsäure auf die 4-Sulfmethyl-naphthyl-1-hydrazin-sulfonate.

Die Einwirkung von Salzsäure auf die Hydrazinsulfosäure verläuft in eigenartiger, komplizierter Weise. An Stelle des Hydrazinsalzes entsteht das Aminonaphthyl-methylsulfid (I); ferner bilden sich schweflige Säure, Schwefelsäure, Ammoniak und Stickstoff. Der Verlauf der Reaktion ist in der Einleitung eingehend erörtert; wir geben hier nur einen quantitativ ausgeführten Versuch, um die Menge des freiwerdenden Stickstoffs zu ermitteln und die anderen Produkte sicher nachzuweisen.

Etwa 1 g des Hydrazinkaliumsulfonats wurde im Kohlensäurestrom mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Bei Zugabe von 80 ccm verdünnter Salzsäure (²/_{1-n.}) verschwand die Färbung unter Abscheidung einer gelben, aufgequollenen Masse, die sich bei gelindem Erwärmen rasch, in der Kälte langsam, unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzte. Das entstandene Gas (reiner Stickstoff) wurde über Kalilauge aufgefangen. Aus dem im Zersetzungsgefäß befindlichen Rückstand konnte das 1.4-Aminonaphthyl-methylsulfid isoliert werden, während die salzsaure Lösung Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak enthielt.

0.8469 g Hydrazinkaliumsulfonat lieferten auf diese Weise 27.3 ccm Stickstoff bei 19° und 756 mm Druck = 3.75% Stickstoff, während sich nach der in der Einleitung gemachten Annahme 4.34% Stickstoff berechnen.

Acetylverbindung des 1.4-Sulfmethyl-naphthyl-hydrazins (Formel IX).

Nach zahlreichen Versuchen gelang die Darstellung des Acetylhydrazins, während das freie Hydrazin, ein Öl, bisher noch nicht in reinem Zustand hat erhalten werden können.

5 g des Hydrazinbariumsulfonats kocht man mit 50 ccm Aceton auf und setzt 5 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure zu. Nachdem man 2 Minuten im Sieden gehalten hat, wird vom Bariumsulfat abfiltriert, mit Natronlauge neutralisiert, in 150 ccm Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und der getrocknete Auszug rasch auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Das zurückbleibende zähe, gelbe Öl konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, es lieferte mit Säuren blutrote Lösungen. Man kocht es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat und isoliert die entstandene Acetylverbindung in der üblichen Weise. Sie wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Acetyl-hydrazin bildet kaum gefärbte, glänzende Blätter vom Schmp. 216° . In der Wärme in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Benzin.

0.1442 g Sbst.: 0.1398 g BaSO_4 . — 0.1773 g Sbst.: 17.4 ccm N (16° , 736 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}$. Ber. N 11.38, S 13.02.

Gef. » 11.23, » 13.31.

4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon (Formel XII).

Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1.4-Dimethylaminonaphthyl-methylsulfid. Der Verlauf der Reaktion ist in der Einleitung besprochen worden.

Man löst 10 g der Dimethylaminoverbindung in 50 ccm Ameisensäure (1.2 g spez. Gew.) und setzt unter Wasserkühlung nach und nach 10 ccm Amylnitrit zu. Es erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaktion, bei der Stickoxydgas entweicht und die Flüssigkeit dunkelbraune und violette Farbentöne annimmt. Nach 15–20 Minuten ist die Reaktion beendet, die Gasentwicklung hat nachgelassen, und die Flüssigkeit zeigt eine reine, rotbraune Farbe. Man gießt nun in 200 ccm Wasser, läßt 1 Stunde lang stehen, saugt das in dunkelbraunen Nadelchen ausgeschiedene Chinon ab und befreit es von anhaftendem Amylalkohol durch Waschen mit Alkohol. Die Ausbeute betrug 3.8 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um.

Das 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon bildet prächtige, braunrote Nadeln von lebhaftem Glanz, die bei 197° schmelzen. Es ist in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht löslich, schwieriger in Benzin und Äther.

0.1748 g Sbst.: 0.4150 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 0.4329 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1456 g Sbst.: 0.1686 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 64.67, H 3.95, S 15.71.

Gef. » 64.71, 64.69, » 4.27, 3.97, » 15.90.

Die Verbindung gibt sich leicht als ein Chinonderivat zu erkennen. Durch Reduktion mit Zinnchlorür läßt sie sich zu einem farblosen Hydrochinon, ohne daß die Sulfmethylgruppe austritt, reduzieren. Das Hydrochinon ist sehr unbeständig, durch gelinde Oxydation wird es in das Chinon zurückverwandelt. Andererseits

läßt sich das Sulfmethyl-chinon auch unter Verlust der Sulfmethylgruppe in gut bekannte Derivate des β -Naphthochinons bzw. des α -Naphthochinons überführen. So entsteht bei der Einwirkung von Anilin in kalter, alkoholischer Lösung das β -Naphthochinonmonanilid vom Schmp. 250° . Läßt man dagegen das Anilin in der Wärme in Eisessiglösung einwirken, so entsteht Naphthochinondianilid vom Schmp. 191° , das ein Derivat des α -Naphthochinons ist. Leitet man Chlor in das in Eisessig suspendierte Sulfmethylchinon, so scheidet sich nach dem Abkühlen das Dichlor- β -naphthochinon ab, das aus Eisessig in dicken, hellroten Blättern vom Schmp. 185° erhalten wird. Die Einwirkung von Alkalien auf das Sulfmethylchinon führt zu dem bei 190° schmelzenden 2-Oxy-1.4-naphthochinon; die Sulfmethylgruppe wird dabei hydrolytisch als Methylmercaptan abgespalten, und das unbeständige 4-Oxy-1.2-naphthochinon lagert sich in das beständige 1.4-Naphthochinonderivat um. Als Orthodiketoverbindung reagiert das 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon mit *o*-Phenylendiamin unter Entstehung eines unsymmetrischen Naphthophenazinderivates.

4-Sulfmethyl-[naphtho-1.2-phenazin]. 0.5 g Sulfmethyl-naphthochinon erwärmt man kurze Zeit mit 1 g Phenylendiamin in Eisessiglösung, läßt erkalten und krystallisiert zur Reinigung aus absolutem Alkohol um. Rein gelbe, starkglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 170° . Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin, Eisessig und Alkohol. Die Lösungen zeigen eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Azin mit dunkelgrüner Farbe auf. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein rotbraun gefärbtes schwefelsaures Salz aus, das gegen Wasser beständig ist. Durch Alkalien wird es in das Azin zurückverwandelt.

0.1663 g Sbst.: 0.1434 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. S 11.61. Gef. S 11.81.

85. B. Mylo: Über den Dichlor-aldehyd und die Bildung von Vinyl-acetaten aus den Brom-acetaldehyden.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Im Zusammenhange mit Versuchen zur Darstellung des Weinsäuredialdehyds, über dessen Synthese A. Wohl und B. Mylo¹⁾ jüngst berichten konnten, wurden auch einige Beobachtungen an halogenierten Aldehyden gemacht, die im Folgenden kurz mitgeteilt seien.

¹⁾ B. 45, 322 [1912].¹⁾

Bekanntlich sind ungesättigte Alkohole von der Zusammensetzung $R\cdot CH:CH(OH)$, die desmotropen Enolformen der Aldehyde, nur in einigen seltenen Fällen als solche beständig; dagegen sind Derivate, namentlich Äther, in ziemlicher Zahl dargestellt worden. Ester solcher Alkohole konnten bis vor einiger Zeit noch nicht erhalten werden. Erst F. W. Semmler¹⁾ hat gezeigt, daß aromatische, Terpen- und die höheren Fettaldehyde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat in die Acetate ihrer Enolformen überführbar sind. Nach A. Wohl und E. Berthold²⁾ kann als Katalysator auch konzentrierte Schwefelsäure benutzt werden, die aber nur in der Hitze die Bildung von Enol-acetaten veranlaßt, während bei niederer Temperatur Aldehyd-diacetate³⁾ entstehen. Allem Anschein nach ist die Darstellung der Enol-acetate, die sich von den einfachsten Fettaldehyden ableiten, auch nach der Vorschrift Semmlers mit Schwierigkeiten verknüpft. Diese kleine Lücke wird sich voraussichtlich durch eine Methode ausfüllen lassen, die sich auf eine am Di- und Tribrom-acetaldehyd gemachte Beobachtung stützt. Beide vermögen, wie dies auch schon von anderen Aldehyden bekannt ist, Acetylchlorid resp. -bromid zu addieren unter Bildung von Verbindungen der Form $CHBr_2\cdot CHBr(O\cdot CO\cdot CH_3)$ resp. $CBr_3\cdot CHBr(O\cdot CO\cdot CH_3)$ ⁴⁾, die, wie sich gezeigt hat, bei Behandlung mit fein vertheiltem Kupfer intramolekular Halogen abspalten und in die Vinylacetate $CHBr:CH(O\cdot CO\cdot CH_3)$ und $CBr_2:CH(O\cdot CO\cdot CH_3)$ ⁵⁾ übergehen. Hiermit scheint ein Fingerzeig gegeben, wie man von α -halogenierten Aldehyden zu den entsprechenden Vinylacetaten gelangen kann.

Schon Pinner⁶⁾ hat versucht, Halogenaldehyde, wie das Bromal, Chloral und den Dichloraldehyd mit Formaldehyd zu kondensieren. Hierbei entstanden aber Verbindungen, sog. Trioxine, denen gemäß ihren Eigenschaften eine Struktur zuerteilt werden mußte, wie sie

¹⁾ B. **42**, 584, 962, 1161 und 2014 [1909]; **44**, 991 [1911].

²⁾ B. **43**, 2184 [1910].

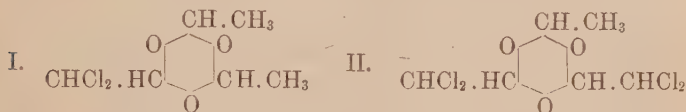
³⁾ A. Wohl und R. Maag, B. **43**, 3291 [1909]; J. J. Blanksma, C. **1909**, II, 1219; R. Wegscheider und E. Späth, M. **30**, 825; vergl. auch dazu die in dieser Arbeit auf S. 830 angegebene Literatur.

⁴⁾ E. Gabutti, G. **30**, II, 191 (C. **1910**, II, 811).

⁵⁾ Voraussichtlich wird in entsprechender Weise aus Monobromacetaldehyd das einfache Vinylacetat $CH_2:CH(O\cdot CO\cdot CH_3)$ erhalten werden können; von der Darstellung dieser Verbindung wurde aber vorerst noch abgesehen, da die Gewinnung ganz reinen Monobromaldehyds größere Schwierigkeiten bot, als aus den Angaben der Literatur hervorgeht.

⁶⁾ B. **31**, 1926 [1898]; **33**, 1432 [1899].

heute allgemein für den Paracetaldehyd angenommen wird. Bei eigenen ähnlichen Versuchen, die auf eine aldolartige Verknüpfung von Dichloraldehyd und Acetaldehyd mit Hilfe von Zinkchlorid abzielten, konnten ebenfalls keine Kondensations-, sondern nur Polymerisations-Produkte isoliert werden, und zwar ein Polymeres aus zwei Molekülen Acetaldehyd und 1 Mol. Dichloraldehyd und ein anderes aus 2 Mol. Dichloraldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd; nach der Bezeichnungsweise Pinners wären sie als Dichlor- und Bisdichlor-trimethyl-trioxin zu formulieren.



Bei solchen Polymerisationsprodukten dürften wegen der Verschiedenartigkeit der an den Ringkohlenstoffatomen haftenden Reste die Bedingungen für die Existenz stereoisomerer Formen vielleicht günstigere sein. Doch konnten im vorliegenden Falle keine Anzeichen für das Auftreten derartiger Isomerer konstatiert werden. Die einzige, etwas bestimmtere Beobachtung, die in dieser Richtung überhaupt vorliegt, rührt von A. Franke¹⁾ her, der beim Bromieren von Parapropionaldehyd zwei Parabrompropionaldehyde von gleicher Zusammensetzung und Molekulargröße erhielt, die sich auch nicht durch die Stellung der Bromatome zur Aldehydgruppe zu unterscheiden schienen, da beide Polymere beim pyrogenen Zerfall denselben Brompropionaldehyd lieferten.

Darstellung von Dibrom-acetaldehyd.

Der zu den beiden folgenden Versuchen verwendete Dibromacetaldehyd wurde nach der Vorschrift von Pinner²⁾ durch Bromieren von Paraldehyd gewonnen. Vorteilhafterweise wird aber der als Verdünnungsmittel dienende Essigester durch Chloroform ersetzt. Zwar sind die Ausbeuten auch nach der abgeänderten Darstellungsweise nicht viel besser, aber der Aldehyd ist immerhin ziemlich leicht rein zu erhalten, während die bei Innehaltung der Pinnerschen Vorschrift unvermeidlichen Bromierungsprodukte des Essigesters die Gewinnung reinen Dibromaldehyds unnötig erschweren.

22 g Paraldehyd ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden mit 20 ccm Chloroform verdünnt und zunächst unter Kühlung, so daß die Temperatur nicht über Handwärme steigt, im Laufe von 2 Stunden mit 160 g Brom (1 Mol.) versetzt. Wenn ca. $\frac{2}{3}$ des Broms zugegeben sind, tritt Entfärbung nur noch langsam ein. Die Bro-

¹⁾ A. 351, 421.

²⁾ A. 179, 67.

mierung wird deshalb unter gleichzeitigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60–80° zu Ende geführt. Die durchsichtige, rötlichbraune Flüssigkeit ergibt bei mehrmaligem, sorgfältigem Ausdestillieren mit Hilfe einer Marckwaldschen 6-Kugel-Kolonne 33 g Dibrom-aldehyd (maximal) vom Sdp. 137–138.5°. Der Siedepunkt reinen Dibromaldehyds (Reinheit durch Analyse kontrolliert) wurde unter 772 mm zu 138° gefunden, während er nach Pinner bei 142° liegt.

[β -Brom-vinyl]-acetat, $\text{CHBr:CH(O.CO.CH}_3\text{)}$.

In das Gemisch von 15.1 g Dibrom-aldehyd ($\frac{3}{40}$ Mol.) und 48 g Acetylbromid (ca. $5 \times \frac{3}{40}$ Mol.) werden unter Kühlung mit Wasser allmählich 15 g (ca. $\frac{9}{40}$ Atome) fein verteiltes Kupfer eingetragen, welches nach der Vorschrift von Gattermann oder aus Kupferwasserstoff¹⁾ durch Erhitzen in wäßriger Suspension hergestellt worden ist. Nach 16-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemenges zum Sieden wird die organische Substanz vom Kupferbromür mit Hilfe von Äther getrennt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum mit einer 3-Kugelkolonne der Destillation unterworfen. Druck 15.5 mm, Siedepunkt bis 47°. Um Feuchtigkeit vom Destillate fernzuhalten, wird zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe ein Phosphor-pentoxyd-Rohr geschaltet. Die so erhaltene Fraktion ergibt bei der Destillation unter Atm.-Druck 10.5 g Substanz vom Sdp. 131–146°. Zur Entfernung noch anhaftenden Acetylbromids wird das Produkt unter Kühlung mit Eis mit Sodalösung ganz kurze Zeit durchgeschüttelt, dann in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation resultieren, außer einem geringen Vorlauf, 3.2 g [Brom-vinyl]-acetat vom Sdp. 146–149°.

0.1599 g Subst.: 0.1727 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.2203 g Subst.: 0.2513 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 29.09, H 3.03, Br 48.48.

Gef. » 29.46, » 3.78, » 48.54.

Das Bromvinyl-acetat besitzt stechenden, esterartigen Geruch und greift die Augen heftig an; es entfärbt momentan Kaliumpermanganat und ebenso Bromwasser. Die Verbindung hat nicht die Eigenschaften, die in der Literatur von Sabanejeff²⁾ für das Bromvinylacetat angegeben sind. Dieser erhielt durch mehrtägiges Erhitzen von Acetylendibromid und Kaliumacetat einen Körper der

¹⁾ Namentlich das aus Kupferwasserstoff bereitete Kupfer hat sich als recht brauchbar für die Abspaltung von Halogen aus organischen Verbindungen erwiesen und dürfte in manchen Fällen gegenüber der Kupferbronze den Vorzug verdienen.

²⁾ A. 216, 272.

Zusammensetzung $C_4H_5O_2Br$, der von ihm als Bromvinylacetat angesprochen wurde. Da aber eine Reinigung der Substanz durch Destillation wegen der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung nicht ausgeführt werden konnte, so hat Sabanejeff im besten Falle nur ein stark verunreinigtes Bromvinyl-acetat in Händen gehabt.

$[\alpha, \beta, \beta\text{-Tribrom-äthyl}]\text{-acetat}$, $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.

Diese Substanz ist das Zwischenprodukt bei der Bildung des Bromvinylacetats aus Dibromaldehyd und Acetylbromid und entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in molekularem Mengenverhältnis. Nur bei Verarbeitung ganz reinen Dibromaldehyds und frisch destillierten Acetylbromids gelingt die Abscheidung der Additionsverbindung in analysenreiner Form. Sdp. $114\text{--}117^\circ$ (15.5 mm). Dickflüssiges Öl von stechendem, esterartigem Geruch, unlöslich in Wasser, raucht an der Luft und trübt sich in kurzer Zeit von der Oberfläche aus, wenn nicht für vollkommenen Ausschluß von Feuchtigkeit gesorgt wird. Das Präparat ist deshalb nur in Gefäßen mit eingeschliffenem Stopfen haltbar.

0.1209 g Sbst.: 0.2133 g AgBr. — 0.4134 g Sbst.: 0.2272 g CO_2 , 0.0710 g H_2O .

$C_4H_5O_2Br$. Ber. C 14.77, H 1.54, Br 73.85.
Gef. » 14.99, » 1.92, » 75.01.

Die etwas erhebliche Abweichung der Analysenzahlen ist sehr wahrscheinlich durch die Zersetzlichkeit der Verbindung bedingt.

$[\beta, \beta\text{-Dibrom-vinyl}]\text{-acetat}$, $CBr_2:CH(O \cdot CO \cdot CH_3)$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist darauf zu achten, daß nur ganz reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, da anderenfalls die Isolierung analysenreiner Substanz Schwierigkeiten bereitet. 100 g Bromal (Kahlbaum) und 44 g frisch destilliertes Acetylbromid (1:1 Mol.) werden zunächst unter Feuchtigkeitsausschluß ca. 7 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt, um die Bildung des Zwischenprodukts $CBr_3 \cdot CHBr(O \cdot CO \cdot CH_3)$ ¹⁾ möglichst zu fördern. Nach dem Verdünnen mit weiteren 44 g Acetylbromid werden im Laufe einer Stunde 70 g fein verteiltes Kupfer aus Kupferwasserstoff in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Temperatur nicht über Handwärme steigen darf. Nach mehrstündigem Stehen und $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° ist das gesamte Kupfer umgesetzt. Organische Substanz und Halogenkupfer werden durch trocknen Äther von

¹⁾ s. E. Gabutti, G. 30, II, 191 (C. 1900, II, 811).

einander getrennt. Bei einmaliger Destillation im Vakuum mit Hilfe einer 6-Kugel-Kolonne lassen sich zunächst 75 g noch nicht ganz reinen Dibromvinylacetats vom Sdp. 65—73° (7—8 mm) isolieren, die bei erneuter Destillation 67 g der reinen Verbindung vom Sdp. 70—71.5° (7 mm) ergeben. Die Ausbeute entspricht 77 % der Theorie.

0.2862 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₄H₄O₂Br₂. Ber. C 19.67, H 1.64.

Gef. » 20.08, » 1.81.

Die Substanz besitzt esterartigen, heftig zu Tränen reizenden Geruch. Sie entfärbt Permanganat in wäßrig-alkoholischer Lösung sofort, dagegen nicht Bromwasser, was wohl auf die Unbeständigkeit des sehr bromreichen Additionsproduktes CBr₃.CHBr(O.CO.CH₃) zurückzuführen ist.

Dichlor- und Bisdichlor-trimethyl-trioxin (Formel I und II).

11.4 g Dichloraldehyd und 4.5 g Acetaldehyd (1:1 Mol.) werden mit einander vermischt, wobei unter schwacher Erwärmung sofort mäßige Gelbfärbung eintritt. Auf Zugabe von 0.1 ccm einer Zinkchloridlösung, die auf 100 ccm Wasser 150 g Zinkchlorid gelöst enthält, wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit tiefdunkelbraun. Nach 4 1/2-stündigem Stehen wird mit Äther verdünnt, die Lösung zur Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum der Destillation unterworfen. Da die übergelassenen Produkte erstarren, wird vorteilhafterweise ein Destillierkolben mit Säbelansatz verwendet. Durch sorgfältiges Ausdestillieren lassen sich 2.9 g des Dichlor-trimethyl-trioxins vom Sdp. 81—84° (7—8 mm) und 2.5 g des Bisdichlor-trimethyl-trioxins vom Sdp. 132—134.5° (7—8 mm) isolieren. Beide Körper erstarren auf Anreiben krystallinisch, wobei beträchtliche Erwärmung zu beobachten ist. Durch Umkrystallisieren aus leicht siedendem Petroläther werden beide Körper in leidlich analysenreinem Zustande erhalten.

Dichlor-trimethyl-trioxin.

0.2269 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.2112 g Ag Cl. — 0.1823 g Sbst. in 8.73 g Benzol: 0.585° Gefrierpunktserniedrigung.

C₆H₁₀O₃Cl₂. Ber. Mol.-Gew. 201. Gef. 178.

Ber. C 35.82, H 4.98, Cl 35.32.

Gef. » 35.77, » 5.74, » 35.52.

Die Substanz krystallisiert in schön ausgebildeten Prismen und besitzt intensiven, ein wenig an Paracetaldehyd erinnernden Geruch. Schmp. 73—74.5°.

Bis-dichlor-trimethyl-trioxin.

0.2051 g Sbst.: 0.2033 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 0.3033 g AgCl. — 0.1702 g Sbst. in 8.72 g Benzol: 0.414° Gefrierpunktserniedrigung.

C₆H₈O₃Cl₄. Mol.-Gew. Ber. 270. Gef. 236.

Ber. C 26.67, H 2.96, Cl 53.33.

Gef. » 27.04, » 3.23, » 52.85.

Die Substanz krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 53—54.5° schmelzen. Sie besitzt einen ähnlichen, aber nicht so intensiven Geruch wie das Dichlortrimethyltrioxin. Dieses schmilzt höher, siedet aber niedriger als der Tetrachlorkörper.

86. Sven Odén: Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnum-Torfes.

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Unter den Humussubstanzen sind sowohl neutrale als auch saure Substanzen, wie Humussäure, zu unterscheiden.

Die Resultate verschiedener Forscher, wie Spengel¹⁾, Berzelius²⁾, Hermann³⁾, Detmer⁴⁾, Berthelot und André⁵⁾ u. a., über die Humussäuren sind bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften oft verschieden. Eine Ursache hierfür dürfte im Vorkommen kolloider Stoffe verschiedener Natur zu suchen sein, welche die Trennung einzelner Präparate erschweren, und die oft in größeren Mengen den zu analysierenden Substanzen als Verunreinigungen anhaften.

Spätere Forscher, wie Baumann und Gully⁶⁾, haben nur die kolloide Natur der Humusstoffe hervorgehoben und die Existenz von Humussäuren bestritten, ohne indessen die ausschließlich kolloide Natur der im Humus vorkommenden organischen Stoffe bewiesen zu haben.

Gegen Baumann und Gullys Verneinung der Existenz der Humussäuren wurden von R. Albert⁷⁾ und von A. Rindell⁸⁾ mehrere

¹⁾ Kastners Archiv f. d. ges. Naturlehre 8, 145—220 (Nürnberg 1826).

²⁾ Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1839), Bd. 8, S. 12 u. ff., 384—429 und an mehreren anderen Stellen.

³⁾ J. pr. [1] 21, 76; 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165 [1841—1844].

⁴⁾ L. V. St. 14, 248—300 [1871]. ⁵⁾ A. ch. [6] 25, 364—422 [1892].

⁶⁾ Mitteilungen a. d. k. Bayr. Moorkulturanstalt 3, 52—123 [1909]; 4, 31—156 [1910].

⁷⁾ Zeitschr. für prakt. Geologie 17, 528 [1909].

⁸⁾ Intern. Mitteilungen f. Bodenkunde 1, 67 [1911].

Einwände geltend gemacht, aber keine Versuche über die kolloide und nicht-kolloide Natur der löslichen Humussalze ausgeführt.

In einer an die Kgl. Svenska Vetenskaps Akademie eingereichten Abhandlung »Kolloidkemiska Undersökningar öfver Humusämnen (Kolloidchemische Untersuchungen über Humusstoffe)¹⁾ wurde von mir der Versuch gemacht, die kolloiden von den nicht-kolloiden Bestandteilen des Sphagnumtorfes zu trennen und sie zu charakterisieren.

Es wurde dort hervorgehoben, daß durch Einwirkung von Alkalien auf Humus teils eine Peptisation kolloider Stoffe stattfindet, teils aber, und zwar hauptsächlich, eine wirkliche chemische Bildung von nicht-kolloiden Alkali-Verbindungen eintritt. Eine Entscheidung über die Natur dieser Verbindungen, ob sie als Salze zu betrachten sind oder nicht, wurde jedoch nicht geliefert. Zur Lösung dieser Frage sind die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Zuerst mögen jedoch die Gründe für die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate besprochen werden.

1. Die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate.

Die Existenz von Submikronen in Alkalihumat-Lösungen, die ohne besondere Vorsicht dargestellt sind, kann ja natürlich nicht als Beweis ihres kolloiden Charakters angesehen werden, da ja oft verschiedene Stoffe durch kleine Mengen von Kolloiden verunreinigt sind. Es erwies sich auch tatsächlich, daß sich die kolloiden Teilchen entfernen ließen, worüber im nächsten Abschnitt berichtet werden soll.

Als Gründe, welche, zusammen genommen, die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate beweisen, seien angeführt:

1. Die ultramikroskopische Untersuchung, welche keine sichtbaren Teilchen erkennen ließ. Daß ein äußerst schwacher Lichtkegel erscheint, macht nur wahrscheinlich, daß die Molekulargröße ziemlich groß ist, da ja echte Lösungen hochmolekularer Stoffe nach den Untersuchungen Lobry de Bruyns²⁾ oft einen Lichtkegel zeigen.

2. Die Unmöglichkeit, durch konzentrierte Salzlösungen (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) weder Ausflockung hervorzurufen, noch das ultramikroskopische Bild zu verändern.

3. Die große Diffusionsfähigkeit durch Pergamentpapier-Membranen und die leichte Filtrierbarkeit durch Chamberlain-Filtrierkerzen.

¹⁾ Archiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vet. Akad. in Stockholm **4**, Nr. 24 [1912].

²⁾ R. **19**, 251 [1900]; **23**, 155 [1904].

4. Die Beständigkeit der Lösungen beim Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat¹⁾.

Da die durch Einwirkung von Alkalien gebildete Lösung somit keine kolloide ist, kann man den Lösungsvorgang nicht als eine Peptisation betrachten. Dagegen muß hervorgehoben werden, daß, wenn die Humussäure selbst frei gemacht wird, sie ähnlich wie mehrere schwer lösliche Substanzen im Solzustand erhalten werden kann.

2. Darstellung einer kolloidfreien Lösung von Ammoniumhumat.

Die Befreiung der alkalischen Humussäure-Lösung von dem kolloiden Humusstoffe und zugleich ihre Reindarstellung, wenigstens in physikalischer Hinsicht, geschah auf folgende Weise.

Der natürliche Torf, welcher aus vermoderten Sphagnaceen bestand, wurde zuerst mit reinem Wasser zu einem dicken Brei verrührt und dann unter Rühren bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Man fährt mit diesem Kochen etwa eine halbe Stunde fort, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird, da die Masse nicht eintrocknen darf. Durch diese Behandlungsweise wird erreicht, daß ein Teil der Humuskolloide in unlösliche Modifikationen übergeht.

Sodann wurde der warme Brei mit 4-normalem Ammoniak im Überschuß angerührt und über Nacht an einem warmen Platz bei etwa 80° stehen gelassen. Dadurch verbindet sich die unlösliche Humussäure mit Ammoniak zu Ammoniumhumat, aber gleichzeitig gehen auch kolloide Stoffe, teils mit, teils ohne Mitwirkung des Ammoniaks in Lösung. Unter diesen letzteren befinden sich harzartige Substanzen²⁾.

Durch Zentrifugieren wurde nun der unlösliche Rest von der Flüssigkeit getrennt. Durch wiederholte Behandlung dieses Restes mit Ammoniak kann man aufs neue Humussäure entziehen, und erst nach 15—20-maliger Behandlung sind die in Ammoniak löslichen Bestandteile, praktisch genommen, entfernt.

Die verschiedenen Ammoniakextrakte, welche eine braune, fast schwarze Flüssigkeit bildeten, wurden dann mit Natriumchlorid bis zur Konzentration 2-fachnormal versetzt und der Ruhe überlassen. Die kolloiden Substanzen flocken hierbei aus; da aber die Koagula fast dasselbe spez. Gewicht wie die Flüssigkeit besitzen und sehr langsam sedimentieren, verfährt man am besten so, daß die Flüssigkeit eine Woche lang so gut wie möglich vor inneren Strömungen geschützt wird, wobei sich das Koagulum auf dem Boden ansammelt. Dann wird die überstehende Lösung vorsichtig abgehebert.

Diese Lösung wird nun auf dem Wasserbade eingeeengt, bis sich festes Natriumchlorid abzuscheiden beginnt, und dann die noch heiße Flüssigkeit

¹⁾ Vergl. Vanino, B. 35, 662 [1902].

²⁾ Vergl. Schreiner und Shorey, U. S. A. Department of Agriculture, Bureau of Soils, Bull. Nr. 53 [1909], Nr. 74 [1910].

unter Verwendung eines Vakuums filtriert. Durch diese Behandlung scheiden sich mehrere kolloide Stoffe, oft als eine Haut auf der Flüssigkeit, aus. Diese verstopft bald das Filter, so daß man dieses einige Male erneuern muß.

Nach Beendigung der Filtration läßt man die Flüssigkeit erkalten, versetzt sie dann bis zur deutlich sauren Reaktion mit Salzsäure, läßt sie einige Stunden stehen und scheidet die schleimige, dunkelschwarzbraune Fällung, welche die freie Humussäure nebst harzigen Substanzen enthält, durch Zentrifugieren von der gelben Flüssigkeit ab. Diese enthält außer den anorganischen Salzen die sogenannten Quellsäuren Berzelius'.

Die Fällung wird danach mehrmals mit siedendem Alkohol ausgewaschen, wodurch die harzigen Stoffe entfernt werden. Man darf dieses Auswaschen nicht ins Unbegrenzte fortsetzen, denn die freie Humussäure gibt, ohne sich in Alkohol zu lösen, damit teilweise eine Suspension, die schwer sedimentiert: fünf bis sechs Auswaschungen genügen zur Entfernung der harzigen Stoffe, wobei jedesmal auf 1 g Humussäure ca. 100 ccm Alkohol verwendet wurden.

Die Humussäure wurde dann in Ammoniak gelöst und stellte nun eine von Kolloiden fast ganz freie Ammoniumhumat-Lösung dar. Im Ultramikroskop betrachtet, sieht man bei genügend konzentrierten Lösungen einen sehr schwachen Lichtkegel nebst vereinzelt Submikronen. Durch Filtration durch eine Chamberlain-Filtrierkerze kann man die Lösung von diesen wenigen Submikronen befreien. Wie erwähnt, rührt der schwache Lichtkegel wahrscheinlich von dem hohen Molekulargewicht des Ammoniumhumats her.

3. Darstellung einer Suspension reiner Humussäure.

Wird die Ammoniumhumat-Lösung mit Säuren versetzt, so scheidet sich die freie Humussäure ähnlich wie Kieselsäure unlöslich ab. Die Analogie erstreckt sich auch dahin, daß unter geeigneten Bedingungen diese unlösliche Säure mit Wasser mehr oder weniger beständige Sole zu bilden vermag, und daß sich durch Erhitzen eine chemisch sehr wenig aktive Modifikation bildet.

Will man ein von unorganischen Salzen freies Sol oder eine Suspension der Humussäure bekommen, so kann man natürlich die alkalische Humatlösung mit Säuren versetzen und durch langwieriges Dialysieren die Salze entfernen.

Einfacher gelangt man zum Ziel durch folgendes Verfahren.

Die Ammoniumhumat-Lösung wird durch Salzsäure im Überschuß gefällt. Dadurch koaguliert die freie Humussäure sogleich in ziemlich groben Partikeln. Zwecks Entfernung der Salze wird die Säure zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann die Humussäure durch Zentrifugieren abgetrennt. Man kann nun ziemlich leicht durch Auswaschen mit reinem Wasser und darauffolgendes Zentrifugieren die Salzsäure entfernen. Mit abnehmendem Salzsäure-Gehalt beginnt die Säure in kolloide Suspension überzugehen; durch langwieriges Zentrifugieren kann man die Humussäure

größtenteils als Bodensatz abtrennen. Man erleidet jedoch durch die nicht sedimentierenden Teilchen einen Verlust an Material.

Über den Reinheitsgrad, gemessen durch die elektrische Leitfähigkeit der Suspension, gibt folgende Tabelle 1 Aufschluß:

Zum Auswaschen von 1 g Humussäure wurden jedesmal 200 ccm Wasser verwendet.

Tabelle 1. Reinigung der Humussäure durch Auswaschen.

	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Bemerkungen
Nach dem 1. Auswaschen	276.2×10^{-5}	Waschwasser frei von Humussäure
» » 2. »	17.4×10^{-5}	do.
» » 3. »	2.08×10^{-5}	Waschwasser mit kleinen Mengen Humussäure
» » 4. »	1.05×10^{-5}	{ Die Humussäure suspendiert sich ziemlich reichlich im Waschwasser
» » 5. »	0.99×10^{-5}	
» » 6. »	0.85×10^{-5}	{ Die Humussäure sedimentiert nur durch anhaltendes Zentrifugieren
» » 7. »	0.87×10^{-5}	
Die Leitfähigkeit des Wassers	0.20×10^{-5}	

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die Humussäure durch fortschreitendes Waschen einen Grenzwert der Leitfähigkeit von ca. 0.7×10^{-5} annimmt (wenn man die Leitfähigkeit des Wassers in Abzug bringt) und somit eine gewisse Löslichkeit besitzt. In Wasser aufgeschlämmt, gibt die Humussäure eine langsam sedimentierende Suspension, welche bei den folgenden Versuchen benutzt wurde.

4. Die Existenz von Humat-Ionen.

Die vorhergehenden Untersuchungen hatten gezeigt, daß die Alkalien mit Humussäuren Verbindungen von nicht-kolloider Natur eingehen, gaben jedoch keinen Aufschluß über die Natur dieser Verbindungen.

Da die Säurenatur der Humussäure, wie erwähnt, in neuester Zeit bestritten wurde, habe ich, um Klarheit hierüber zu bekommen, den nachstehenden Versuch angestellt, dem folgende Betrachtung zugrunde liegt.

Wenn in einer wäßrigen Lösung die Leitfähigkeit einer schwachen Base, z. B. $\text{NH}_4(\text{OH})$, betrachtet wird, so wird die Leitung durch die Ionen NH_4^+ und OH^- besorgt. Da die Dissoziation jedoch schwach ist, so wird der Leitfähigkeitswert trotz der großen Beweglichkeit der OH^- -Ionen klein ausfallen. Setzt man nun die Humussuspension hinzu, so können drei Fälle eintreten:

1. Die Humussubstanz bleibt ohne Einwirkung auf die Base. — In diesem Falle wird die Leitfähigkeit gleich der Summe des durch den Wasserzusatz entsprechend verdünnten Ammoniaks und der Leitfähigkeit der Suspension.

2. Die kolloide Humussubstanz adsorbiert die Base, wodurch die Leitfähigkeit vermindert wird.

3. Die Humussubstanz bildet ein Ammoniumsalz. Trotzdem die sehr beweglichen OH'-Ionen durch die weniger beweglichen Humat-Ionen ersetzt werden, muß, da das gebildete Salz viel weitgehender dissoziiert ist als die schwache Base, eine Vermehrung der Leitfähigkeit eintreten.

Die Versuche wurden etwas abgeändert so ausgeführt, daß abgemessene Mengen 0.182-n. Ammoniak einerseits zu 100 ccm einer Humussuspension, enthaltend 0.1775 g organische Trockensubstanz, andererseits zu reinem Wasser zugesetzt wurden und die resp. Leitfähigkeiten bei 17° gemessen wurden. Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Zugesetztes NH ₃	Normalität	Leitfähigkeit in rez. Ohm		Differenz
		der Wasser- lösung	der Humat- lösung	
0 ccm	—	2×10^{-6}	9×10^{-6}	—
2 »	0.00357	65.8×10^{-6}	216.4×10^{-6}	150.6×10^{-6}
4 »	0.00700	93.3×10^{-6}	270.8×10^{-6}	177.5×10^{-6}
6 »	0.01030	113.3×10^{-6}	299.9×10^{-6}	186.6×10^{-6}
8 »	0.01348	130.1×10^{-6}	317.1×10^{-6}	187.0×10^{-6}
10 »	0.01654	144.9×10^{-6}	332.1×10^{-6}	187.2×10^{-6}

Die Resultate zeigen, daß die Leitfähigkeit der Humatlösung bedeutend größer ist als die der reinen Ammoniaklösung, und wir haben somit hier den dritten Fall. Wir sind daher berechtigt, die Behandlung mit Alkali als eine wirkliche Neutralisation zu betrachten und die Humussäure als eine echte Säure anzusehen. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Differenz der Leitfähigkeit und zeigt, daß nach Zugabe von 6 ccm 0.182-n. Ammoniak ($= 38.27 \cdot 10^{-3}$ g NH₄.OH) diese konstant wird, und daß also die Humussäure dann neutralisiert ist.

5. Neutralisation und Äquivalentgewicht der Humussäure.

Da schon Lösungen der Alkalihumate, welche 0.01 g Humussäure pro Liter enthalten, gelbbraun und stärker konzentrierte undurchsichtig schwarzbraun gefärbt sind, kann man natürlich die Neutralisation der Humussäuresuspension nicht durch die gewöhnliche Maßanalyse unter Verwendung von Indicatoren ausführen. Zur Bestimmung

des Äquivalentgewichts der Humussäure wurde das von Kohlrausch¹⁾ angegebene Verfahren unter Verwendung von Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Es wurde eine kohlenstofffreie 0.00520-*n*. Natronlauge bereitet, 100 ccm davon abgemessen und die Lösung portionsweise mit der Humussäuresuspension versetzt, wobei jedesmal die Leitfähigkeit gemessen wurde. Es findet dabei Salzbildung statt, und die rasch wandernden OH'-Ionen werden durch die langsam wandernden Humat-Ionen ersetzt, wodurch die Leitfähigkeit abnimmt. Zugleich wird durch den Wasserzusatz die Lösung verdünnt, weshalb statt der spezifischen die äquivalente Leitfähigkeit hier zu berücksichtigen ist.

Nachdem die Lauge neutralisiert ist, bleibt, da ja die freie Humussäure fast unlöslich ist, die Äquivalent-Leitfähigkeit konstant, resp. es tritt infolge der Verdünnung der Lösung eine kleine Steigerung ein. Der Punkt, an dem die äquivalente Leitfähigkeit am kleinsten ist, entspricht somit der Neutralisation.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Humussäuresuspension enthielt 0.0042 g organische Trockensubstanz pro Kubikzentimeter. Die Trockensubstanz wurde durch Trocknen des Präparats bis zum konstanten Gewicht und dann durch den Glühverlust bestimmt.

Tabelle 3. Neutralisation der Humussäure.

Die erste Kolumne enthält das zugesetzte Volumen H der Suspension in ccm, die zweite das Totalvolumen T der Flüssigkeit in ccm, die dritte das Volumen v in ccm, mit 10^3 multipliziert, in welchem ein Molekül des Natriumhydroxyds gelöst ist, die vierte die spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm mit 10^4 multipliziert, die fünfte die Äquivalentfähigkeit A $\times$ v. Die Versuche wurden bei 17° ausgeführt.

H	T	$v \times 10^3$	$\kappa \times 10^4$	A
0	100	192.3	9.762	187.7
10	110	211.5	6.995	148.0
20	120	230.8	4.198	96.88
30	130	249.6	2.385	59.63
32	132	253.8	2.142	54.37
34	134	257.7	1.962	50.55
36	136	261.5	1.825	47.74
38	138	265.4	1.721	45.66
40	140	269.3	1.640	44.15
42	142	273.1	1.602	43.76
44	144	276.9	1.584	43.87
46	146	280.8	1.561	43.82
48	148	284.6	1.555	44.25
50	150	288.5	1.552	44.78

¹⁾ s. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (3. Aufl., Leipzig 1910), S. 494.

Das zur Neutralisation von 100 ccm 0.00520-n. Natronlauge ($= 11.95 \cdot 10^{-3}$ g Natrium) erforderliche Volumen der Humussäuresuspension beträgt somit etwa 42 ccm. Dies entspricht einer organischen Trockensubstanzmenge von 0.1764 g, was einem Äquivalentgewicht von etwa 339 entspricht. Dieser Wert muß auf wenigstens 5% als unsicher betrachtet werden. Da die Untersuchungen in chemischer Hinsicht nicht mit bestimmt einheitlichem Material ausgeführt waren, macht der Wert ja keinen anderen Anspruch, als die Größenordnung des Äquivalentgewichts auszudrücken. Durch Fällung einer neutralen Natriumhumatlösung mit Calciumchlorid wurde das unlösliche Calciumhumat dargestellt. Nach gründlichem Auswaschen wurde es analysiert und ergab als Äquivalentgewicht des Humations den Wert 345.

7. Der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit des Natriumhumats und die Basizität der Humussäure.

Einige Versuche wurden auch angestellt, um die Äquivalent-Leitfähigkeit des Natriumhumates bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen. Zu diesen Versuchen wurde eine mit Humussäuresuspension neutralisierte Natronlauge mit Leitfähigkeits-Wasser ($\alpha = 1 \cdot 10^{-6}$) in einer Serie verdünnt und die Leitfähigkeiten bestimmt. Die Schwierigkeiten, eine mäßig konzentrierte, reine und neutrale Natriumhumatlösung herzustellen, machen indessen die Ergebnisse etwas unsicher, weshalb sie hier nicht wiedergegeben werden sollen. Die Serie wurde von $v = 128$ l bis $v = 2048$ l ausgeführt und ergab als Grenzwert der molaren Leitfähigkeit¹⁾ bei 15° $\mathcal{A}_\infty = 83$, während eine zweite Serie bei 17° $\mathcal{A}_\infty = 90$ ergab. Obwohl nicht behauptet werden kann, daß diese Lösungen völlig rein waren, zeigen diese Werte doch, daß sich das Natriumhumat nicht abnorm, sondern analog den anderen organischen Natriumsalzen verhält.

Bekanntlich hat Ostwald²⁾ für die Natriumsalze der Säuren Beziehungen zwischen dem Anwachsen der Äquivalent-Leitfähigkeit beim Verdünnen und ihrer Basizität gefunden, und zwar so, daß bei äquivalenten Natriumsalzlösungen die Zunahme der Leitfähigkeit annähernd proportional der Wertigkeit des Anions ist.

¹⁾ Durch graphische Extrapolation nach Kohlrausch (Z. El. Ch. **13**, 333 [1907]) s. Ostwald-Luther, l. c. S. 481.

²⁾ Ph. Ch. **1**, 105 [1887]; Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl., II. Bd., 1. T., S. 696 (3. Abdruck, Leipzig 1911).

Empirisch wurde gefunden, daß die Differenz λ der Äquivalent-Leitfähigkeiten für $v = 32$ l und $v = 32 \times 2^5$ l gleich $2n \times 5$ ist, wo n die Wertigkeit des Anions bedeutet.

Es ist mir zwar nicht gelungen, reine Natriumhumat-Lösungen von genügend großer Konzentration zur Bestimmung von λ darzustellen, ein empirischer Vergleich zwischen den Ergebnissen Ostwalds über die Äquivalent-Leitfähigkeiten von Natriumsalzen verschiedener Basizität und meinen Leitfähigkeits-Kurven des Natriumhumats machen es aber sehr wahrscheinlich, daß die Humussäure eine dreibasische Säure ist. Unter Verwendung des früher bestimmten Äquivalentgewichts der Humussäure 339 würde dies das Molekulargewicht 1017, also rund 1000 ergeben.

Über erneute Messungen mit Humussäure verschiedenen Ursprungs im Zusammenhang mit Elementaranalysen hoffe ich später berichten zu können.

8. Die unlösliche Modifikation der Humussäure.

Wird die gereinigte freie Humussäure bei 100° getrocknet, so schwindet die geleeartige Masse stark und geht unter Wasserverlust in eine harte, spröde Substanz über, welche sich leicht zu einem schwarzen, glänzenden Pulver verreiben läßt. Dieses stellt eine Modifikation dar, welche sich mit Wasser nicht in Suspension überführen läßt und auch in Alkalien nicht direkt löslich ist. Durch längere Einwirkung von Alkalien quillt sie jedoch darin auf und geht teilweise in Lösung unter Bildung des braungefärbten Alkalihumats¹⁾. Dieser langsame Übergang der unlöslichen Modifikation in die lösliche wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: 0.1901 g der getrockneten und gepulverten Humussäure wurden zu 200 ccm Wasser gefügt, wobei sie zu Boden sank, und in einem gut verschlossenen Kolben aus Jenaer Glas aufbewahrt. Dann wurden 4 ccm 0.182-n. Ammoniak zugegeben und die Leitfähigkeit von Zeit zu Zeit gemessen.

Mit dem Steigen der Leitfähigkeit infolge Bildung von Ammoniumhumat wird die anfangs farblose Flüssigkeit braun.

Die Resultate finden sich in Tabelle 4 (S. 660) vor. Sie zeigen, daß die Umwandlung nur sehr langsam verläuft und sich auch nach 46 Tagen keineswegs vollzogen hat, was sich beim Vergleich der aus Tabelle 2 entnommenen Werte der Leitfähigkeit bei totaler Neutralisation des Ammoniaks ergibt.

¹⁾ Vergl. Berthelot und André, l. c.

Tabelle 4.

Übergang der unlöslichen Modifikation der Humussäure
in Ammonium-humat.

Zu 200 cem Wasser wurden 0.1901 g Säure und 4 cem 0.182-n. NH_4OH
zugesetzt.

Zeit nach Zusatz von NH_3	Leitfähigkeit K.10 in rez. Ohm	Bemerkungen
0 Stunden	63.32×10^{-6}	Die Lösung farblos
16 »	68.82×10^{-6}	» » schwach gelb
40 »	75.23×10^{-6}	» » deutlich gelb
150 »	95.41×10^{-6}	» » braungelb
200 »	99.01×10^{-6}	» » dunkelbraun
12 Tagen	107.64×10^{-6}	» » »
15 »	113.46×10^{-6}	» » schwarzbraun, undurchsichtig
28 »	131.19×10^{-6}	» » »
45 »	149.93×10^{-6}	» » »
Nach völliger Neutrali- sation des Ammoniaks	216.4×10^{-6} ¹⁾	

Zusammenfassung.

1. Es wurden die verschiedenen Ansichten über die Natur der Humussäure kurz besprochen.

2. Die Gründe gegen die Auffassung, daß die Einwirkung von Alkalien auf die Humussäure als eine Peptisation zu betrachten ist, und die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate wurden erwähnt.

3. Die Darstellung einer von Kolloiden freien Ammoniumhumatlösung, sowie die Zubereitung einer von Salzen freien Suspension der Humussäure wurden besprochen.

4. Es wurde durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen, daß die Einwirkung von NH_4OH auf die Humussäure als eine wirkliche Salzbildung zu betrachten ist.

5. Es wurde die Neutralisation von Natronlauge durch Humussäure mittels Leitfähigkeitsbestimmungen verfolgt und das Äquivalentgewicht der Humussäure annähernd auf 339 bestimmt.

6. Die Leitfähigkeitsmessungen von Natriumhumat beim Verdünnen machen es wahrscheinlich, daß die Humussäure eine dreibasische Säure ist.

7. Der Übergang einer in Alkalien unlöslichen, durch Trocknen entstandenen Modifikation der Humussäure in die gewöhnliche unter längerer Einwirkung von Ammoniak wurde studiert.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Januar 1912.

¹⁾ Aus Tabelle 2 entnommen.

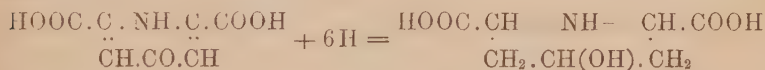
87. Bruno Emmert und August Herterich:

Über die elektrolytische Reduktion von Chelidamsäure zu 4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. Februar 1912.)

Heintz¹⁾, Emil Fischer²⁾, Harries³⁾ und die Fabrik Schering⁴⁾ haben eine Anzahl alkylierter 4-Oxy-piperidine und deren 4-Carbonsäuren synthetisch dargestellt. Dagegen sind 2- oder 3-Carbonsäuren des 4-Oxy-piperidins durch Synthese noch nicht erhalten worden. Nachdem durch die Arbeiten von Claisen⁵⁾, Willstätter und Pummerer⁶⁾, ferner von Lerch⁷⁾, sowie von Haitinger und Lieben⁸⁾ die Chelidamsäure ein leicht zu beschaffender Körper geworden ist, lag es nahe zu versuchen, ob nicht durch Hydrierung dieses Körpers die 4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure leicht zugänglich gemacht werden könne, und tatsächlich gelang es, durch elektrolytische Reduktion der Chelidamsäure an Bleikathoden in alkalischer Lösung die Gleichung:



zu realisieren. Zur Identifizierung der neuen Säure wurden noch ihr Diäthyl- und Dimethylester, sowie ihr Diamid hergestellt. Ferner wurde versucht, das Benzoylderivat des Diäthylesters darzustellen, da diesem möglicherweise anästhesierende Wirkung zukommen konnte. Dieser Körper spaltet jedoch fortwährend langsam Benzoesäure-äthylester vielleicht unter innerer Lactonbildung ab, so daß er nicht rein erhalten werden konnte.

Von der 4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure können drei stereoisomere Formen erwartet werden. Alle unsere Versuche sprechen aber dafür, daß wir unter den eingehaltenen Bedingungen nur ein Isomeres erhielten; es sei denn, daß sich die Eigenschaften der verschiedenen Formen sehr nahestehen.

Experimentelles.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure.

Die Reduktion wurde in dem von Tafel⁹⁾ des öfteren benutzten, offenen Elektrolyseur ausgeführt. Der Kathodenraum enthielt 50 g

¹⁾ A. **183**, 290 [1876].²⁾ B. **16**, 2236 [1883]; **17**, 1788 [1884].³⁾ B. **29**, 2730 [1896]; A. **294**, 336 [1897].⁴⁾ D. R.-P. 91 121 und 91 122.⁵⁾ B. **24**, 117 [1891].⁶⁾ B. **37**, 3734, 3744 [1904].⁷⁾ M. **5**, 383 [1884].⁸⁾ M. **6**, 285 [1885].⁹⁾ B. **33**, 2223, 2226 [1900].

Chelidamsäure in 420 ccm *n*-Natronlauge gelöst, der Anodenraum 10-prozentige Natriumcarbonatlösung. Die Stromstärke betrug 48 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 11 Amp. pro qdm. Die Temperatur schwankte bei Wasserkühlung zwischen 25° und 30°. Zu Anfang der Reduktion entwich kein freier Wasserstoff. Der Prozeß galt als beendet, wenn eine Probe der Kathodenflüssigkeit beim Ansäuern keine schwer lösliche Chelidamsäure mehr fallen ließ, was nach einer Stunde der Fall war. Die Kathodenflüssigkeit wurde jetzt mit Salzsäure stark überneutralisiert, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit je 100 ccm Alkohol mehrmals ausgekocht, wobei Natriumchlorid ungelöst blieb. Der das Chlorhydrat der Oxy-piperidin-dicarbonsäure enthaltende, alkoholische Extrakt wurde mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle gekocht und abgedampft. Der Trockenrückstand (35 g) wurde zur völligen Reinigung nochmals in möglichst wenig Alkohol gelöst, etwas Salzsäuregas eingeleitet und durch langsamen Zusatz von absolutem Äther gefällt. Auch erhält man reines Oxy-piperidin-dicarbonsäure-Chlorhydrat in großen, prismatischen Krystallen, wenn man in die gesättigte, alkoholische Lösung des Rohproduktes unter Kühlung viel Chlorwasserstoffgas einleitet.

Um die Säure in Freiheit zu setzen, wurde bei den ersten Versuchen das Säure-chlorhydrat in wäßriger Lösung mit Silberoxyd behandelt oder der unten beschriebene Oxy-piperidin-dicarbonsäure-äthylester zur Verseifung drei Tage mit Wasser gekocht. Nach dem Abdampfen des Wassers im Vakuum blieb aber stets eine unkrystallinische Masse zurück, welche Wasser, jedoch nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis, enthielt, und bei dem Versuch, sie davon durch Erhitzen zu befreien, auch Kohlensäure abspaltete. Zu einem reinen Produkt führte folgende Methode: 3.5 g des Säurechlorhydrates wurden in 500 ccm annähernd absolutem Alkohol gelöst und mit 8 g Silberoxyd 1½ Stunden geschüttelt. Das Filtrat, in welchem weder Chlor noch Silber nachweisbar war, wurde im Vakuum bis zur Krystallbildung eingedampft und dann mit absolutem Äther gefällt. Der Niederschlag wurde mit Äther gewaschen, zwischen Papier abgepreßt und mehrere Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.2185 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

C₇H₁₁O₅N. Ber. C 44.44, H 5.82.

Gef. » 44.01, » 5.97.

Die Säure zieht an der Luft schnell Wasser an. Sie ist in Wasser mit saurer Reaktion sehr leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in stäbchenförmigen Krystallen ab. Über 240° tritt starke Zersetzung ein, wobei große Mengen Kohlensäure abgespalten werden.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure-Chlorhydrat. — Zur Analyse wurde das, wie oben beschrieben, bereitete Salz bei 100° getrocknet.

0.2061 g Sbst.: 0.2807 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.2649 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 744 mm). — 0.4092 g Sbst.: 0.2582 g AgCl.

C₇H₁₂O₅NCl. Ber. C 37.25, H 5.32, N 6.21, Cl 15.74.

Gef. » 37.15, » 5.02, » 6.11, » 15.65.

Das Chlorhydrat ist in Wasser mit saurer Reaktion sehr leicht löslich. Aus Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht, bei Zimmertemperatur in 10 Tln. löslich ist, krystallisiert es in dünnen Nadeln. Beim Erhitzen färbt es sich gegen 160° bräunlich und bläht sich bei 230° unter lebhafter Gasentwicklung auf.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure-diäthylester.

Die Oxy-piperidin-dicarbonsäure ist recht schwer zu verestern. 25 g des Säurechlorhydrats wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst und unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas auf dem Wasserbade 4 Stunden gekocht. Darauf wurde mit Eiswasser gekühlt und mit Salzsäure gesättigt, wobei noch unveresterte Säure ausfiel. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, die Mutterlauge auf ein kleines Volumen gebracht und zur Abscheidung unveränderter Säure nochmals bei 0° mit Salzsäure gesättigt. Das Filtrat wurde im Vakuum fast zur Trockne verdampft und darauf wiederum mit 200 ccm Alkohol, wie oben, verestert. Beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb eine in der Kälte glasähnliche Masse. Nach Auflösen derselben in chlorwasserstoff-haltigem Alkohol fiel auf Ätherzusatz eine Flüssigkeit aus, welche nach mehrtägigem Stehen der Mischung im Exsiccator zu prismatischen, äußerst hygroskopischen Krystallen erstarrte.

Zur Isolierung des freien Esters wurden 10 g des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumalkoholat-Lösung versetzt. Nach Eindampfen im Vakuum, Wiederaufnehmen in Alkohol und Zusatz von etwas Äther ließ sich das Chlornatrium abfiltrieren. Beim Fraktionieren bei 17—18 mm Druck und 215—230° Ölbadtemperatur gingen 4.5 g Ester als nahezu farbloses, bei Zimmertemperatur dickflüssiges Öl über. Im Kolben blieb eine zähe Masse zurück, welche bei 240° sich lebhaft zersetzte. Da der Ester bei der Vakuumdestillation zur Vermeidung von Überhitzung und Zersetzung nur langsam übergetrieben werden kann, war hierbei eine zuverlässige Siedepunktsbestimmung unmöglich. Diese wurde so vorgenommen, daß der Ester in einem evakuierten Kölbchen zum gelinden Sieden erhitzt wurde, und die Temperatur der Flüssigkeit und der darüberstehenden Dampfschicht gemessen wurde. Es fand sich so bei 15 mm Druck 208° resp. 206°.

0.1814 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₁₁H₁₉O₅N. Ber. C 53.83, H 7.83.

Gef. » 53.68, » 7.88.

Der Ester ist in Wasser mit alkalischer Reaktion sehr leicht löslich.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure-diäthylester-Chlorhydrat. — Zur völligen Reinigung wurde das nach obiger Beschreibung gewonnene Estersalz nochmals aus Alkohol mit Äther gefällt und erst im Vakuum, dann bei 120° getrocknet.

0.2184 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.1403 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.1022 g AgCl.

C₁₁H₂₀O₅NCl. Ber. C 46.87, H 7.17, Cl 12.58.

Gef. » 46.58, » 7.14, » 12.74.

Beim Erhitzen im Capillarrohr wird die Substanz bei etwa 150° zähflüssig und zersetzt sich bei 195° unter lebhafter Blasenbildung.

Um das Benzoylderivat des salzsauren Äthylesters zu erhalten, wurden 2.15 g Esterchlorhydrat und 1.34 g Benzoylchlorid im Ölbad langsam auf 150° erhitzt und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Salzsäureentwicklung mehr statthatte. In die noch warme Reaktionsmasse wurde Äther gegossen, wobei sie erstarrte und sich zu einem feinen Krystallpulver zerreiben ließ. Wurde dieses mit Äther gewaschen, so nahm dieser immer wieder geringe Mengen Benzoessäure-äthylester auf. Ebenso tritt beim Liegen der mit Äther gewaschenen Substanz nach einiger Zeit Geruch nach Benzoeester auf. Dem entsprechend gaben auch Analysen abweichende Werte.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure-dimethylester.

Das Chlorhydrat dieses Esters wurde, wie das des Äthylesters dargestellt. Es konnte jedoch nicht krystallinisch, sondern nur als glasharte, sehr hygroskopische Masse erhalten werden, welche beim Erhitzen auf 110° unter Blasenbildung zu einer klebrigen Masse zusammensinterte.

0.2600 g Sbst.: 0.1533 g AgCl.

C₉H₁₆O₅NCl. Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.60.

Der freie Methylester wurde in analoger Weise, wie der Äthylester, als dickes Öl isoliert. Bei längerem Sieden im Vakuum zersetzt er sich bedeutend leichter als dieser. Siedepunkt bei 15 mm Druck 185—187°.

4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonsäure-diamid.

7 g Oxy-piperidin-dicarbonsäure-chlorhydrat wurden in 130 g Alkohol gelöst und die Lösung bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur setzten sich Krystallwarzen ab, welche sich innerhalb zwei Wochen weiter vermehrten. Die Krystalle wurden pulverisiert, mit ammoniakhaltigem Alkohol öfters ausgekocht und bei 110° getrocknet. Ausbeute über 80% der nach der Theorie möglichen Menge.

0.1604 Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — 0.1407 g Sbst.: 27.7 cem N (21°, 755 mm).

$C_7H_{13}O_3N$. Ber. C 44.89, H 7.05, N 22.45.

Gef. » 44.63, » 7.62, » 22.25.

Das Diamid löst sich mit alkalischer Reaktion in 5 Tln. kochendem und etwa 20 Tln. kaltem Wasser und krystallisiert daraus als glitzerndes Krystallpulver. In Alkohol ist es auch bei Siedehitze sehr schwer löslich. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 245°.

88. Gustav Heller: Über die Friedel-Craftssche Reaktion. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

Wie in der ersten Abhandlung¹⁾ mitgeteilt worden ist, ist es nicht nur gelungen, Phthalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen mittels Aluminiumchlorid in quantitativer Weise zu Ketonsäuren zu kondensieren, sondern durch einen Kunstgriff, welcher darin besteht, daß man Benzol als Verdünnungsmittel wählt, ist es auch möglich geworden, Naphthalin und kompliziertere Kohlenwasserstoffe in die Reaktion einzuführen. Als wahrscheinliche Erklärung hierfür ist anzusehen, daß sich zunächst ein Additionsprodukt aus Phthalsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Benzol bildet, und daß aus diesem Zwischenkörper das Benzol durch Naphthalin verdrängt wird, worauf dann unter Salzsäureabspaltung das komplexe Produkt entsteht, welches mit Wasser in das Aluminiumsalz der Naphthoyl-benzoesäure übergeht.

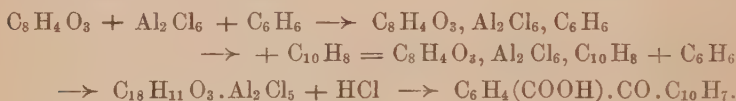
Meine Ausführung bezüglich dieses Punktes scheint nicht ganz deutlich gewesen zu sein, denn sie ist von O. Halla²⁾ mißverstanden worden. Er beobachtete, daß bei der Kondensation von toluolhaltigem Benzol sich neben Benzoyl-benzoesäure Toluyll-benzoesäure bildete und glaubte, dies in ähnlicher Weise wie beim Naphthalin erklären zu können. Um diese Ansicht zu prüfen, kondensierte er reines Benzol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid und ließ auf das entstandene komplexe Produkt Toluol einwirken. Hier liegt das Mißverständnis. Das primäre Additionsprodukt und nicht die daraus entstehende Substanz ist es, für welches ich die Austauschbarkeit des Kohlenwasserstoffs für nicht unwahrscheinlich halte. (Übrigens liegt für das Toluol die Sache noch etwas anders, da ich Seite 3632 der ersten Abhandlung gezeigt habe, daß Benzol sich bei

¹⁾ B. 41, 3627 [1908].

²⁾ M. 32, 637 [1910].

gewöhnlicher Temperatur zu 90.8 % mit Phthalsäureanhydrid verbindet, Toluol dagegen zu 97 %, was für letzteres eine größere Affinität anzeigt.)

Ich hatte diese Auffassung schon vor dem Erscheinen der Hallaschen Notiz durch folgenden Versuch¹⁾ geprüft. Es wurden 25 g Phthalsäureanhydrid in der beschriebenen Weise mit 50 g Aluminiumchlorid und 88 g Benzol kondensiert, bis die Salzsäureentwicklung beendet war, dann erkalten gelassen, 25 g Naphthalin zugegeben und von neuem im Ölbad auf 75° erwärmt. Das Eintreten einer Reaktion und Salzsäureentbindung konnte nicht beobachtet werden, und bei der Aufarbeitung ergab sich lediglich Benzoyl-benzoesäure. Schematisch stellt sich demnach die Bildung der Naphthoyl-benzoesäure folgendermaßen dar:



Es war sodann die Frage zu prüfen, ob das von Gustavson²⁾ beschriebene Additionsprodukt von Benzol und Aluminiumchlorid eine Rolle bei der Synthese spielt, ob sich dieses zunächst bildet und dann erst die Einwirkung des Phthalsäureanhydrids stattfindet, und ob die Reaktion bei Anwendung von zuerst entstandenem Additionsprodukt vielleicht sich mit geringeren Mengen Aluminiumchlorid durchführen ließe.

Was den ersten Punkt betrifft, so müßte offenbar die Synthese durch das Gustavsonsche Produkt hindurchgehen, da bei der Reaktion das Aluminiumchlorid ja allmählich in Lösung geht, Salzsäure frei wird und Wärme zugeführt wird, also alle Bedingungen für die Entstehung der Substanz gegeben sind. Aber es ist uns nicht gelungen, das Präparat überhaupt in glatter Weise darzustellen. Friedel und Crafts³⁾ weisen schon darauf hin, daß sie die Verbindung einmal erhalten haben, das andere Mal nicht, und daß sie anscheinend nur dann entsteht, wenn etwas Feuchtigkeit zugegen ist, also eine wenigstens partielle Zersetzung des Aluminiumchlorids eingetreten ist. Sie finden infolgedessen auch keine für ein einfaches Additionsprodukt stimmenden Analysenzahlen. Mit dem jetzigen reinen Handelspräparat ist der Gustavsonsche Körper nicht unmittelbar reproduzierbar, und da sich sein Einfluß auf die Reaktion, wie oben dargelegt, von selbst einschaltet, so haben wir weitere Versuche zu seiner Isolierung unterlassen.

¹⁾ Mit Hans Ruhtenberg.

²⁾ B. 11, 2151 [1878].

³⁾ A. ch. [6] 14, 468.

Ferner wurde untersucht, ob das komplexe Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure selbst noch kondensierende oder katalytische Wirkungen auszuüben vermöge; wir kamen hier bei Anwendung von Benzoylchlorid zu einem bemerkenswerten Resultat.

25 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 50 g Aluminiumchlorid und 108 g Benzol zur Reaktion gebracht und nach beendigter Umsetzung zur erkalteten Masse 24 g (1 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben. Es wurde jetzt langsam erwärmt; bei 60—75° erfolgte lebhaftige Salzsäureentwicklung, und es bildete sich eine homogene, dunkle Flüssigkeit. Nach völligem Aufhören der Blasenbildung wurde die Masse verschlossen stehen gelassen; sie schied hierbei innerhalb 12 Stunden 58.5 g harter Krystalle ab. Diese wurden rasch abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz erwies sich als Doppelverbindung von Diphenyl-phthalid mit Aluminiumchlorid.

Die Reindarstellung der Verbindung bietet einige Schwierigkeit, da sie sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist. Man verfährt am besten so, daß man Mengen von 1—2 g im Reagensglase mit wenig Benzol übergießt, zerdrückt, schwach erwärmt und nun das Lösungsmittel, welches hauptsächlich Verunreinigungen aufgenommen hat, abgießt und mit neuen Mengen Benzol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird sofort gekühlt und durch Rühren zur Krystallisation angeregt, worauf sich die Substanz als farbloses Pulver, beim ruhigen Stehen auch in gut ausgebildeten Krystallen, abscheidet. Man saugt dann wieder rasch ab und trocknet im Vakuum. Eine stetige Entwicklung von Salzsäure ist dabei ohne komplizierte Apparatur nicht ganz zu vermeiden, und es wurden dementsprechend nur angenäherte Analysenresultate erhalten.

0.1545 g Sbst.: 0.1382 g AgCl (nach Pringsheim). — 0.2417 g Sbst.: 0.0265 g Al_2O_3 (nach Abrauchen mit H_2SO_4).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2, \text{AlCl}_3$. Ber. Cl 25.12, Al 6.45.

Gef. » 22.12, » 5.81.

Nach einer Woche war trotz Stehens im Exsiccator der Chlorgehalt auf 18.58 % gesunken. Die frisch dargestellte Substanz ist in kaltem Chloroform leicht löslich und wird von wasserhaltigen Lösungsmitteln sofort unter Abscheidung von Tonerde und Diphenylphthalid zersetzt. Die Verbindung verändert bis 300° ihre Form nicht und zeigt nur geringe Sinterungserscheinung.

Die Erklärung der Hauptreaktion ist so, daß das komplexe Produkt keine Wirkung mehr auszuüben vermag, vielmehr seinerseits von Benzoylchlorid zur Angliederung eines weiteren Moleküls Benzol unter Bildung von Diphenylphthalid veranlaßt wird.

Zur Isolierung der Nebenprodukte, deren Bildung zum Teil vielleicht geringen Mengen nicht verbrauchten Aluminiumchlorids zu-

zuschreiben ist, wurde in folgender Weise verfahren. Das Filtrat von dem krystallisierten Diphenylphthalid-Aluminiumchlorid wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf das Benzol abdestilliert; dann wurde der Kolbeninhalt filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Stehen schied sich 0.9 g Benzoesäure ab. Das auf dem Filter Befindliche wurde in den Kolben zurückgegeben und mit Wasser und Soda mehrere Stunden erhitzt, bis alles eine homogene Masse war. Durch Absaugen wurde die Tonerde abgetrennt und aus ihr und dem Filtrat durch Äther ein Öl ausgezogen, welches beim Fraktionieren Benzophenon gab (4 g), sowie über 300° siedende Substanzen (ca. 3 g). Der Rückstand im Kolben (ca. 1 g) wurde mit Ligroin ausgekocht und beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 120—123° erhalten. Das wäßrige Filtrat schied beim Ansäuern Benzoyl-benzoesäure ab (3.3 g). Es war nicht ohne weiteres möglich, den Verbleib des ganzen Benzoylchlorids festzustellen. Jedenfalls schien es zum Teil noch unverändert gewesen zu sein, wie die erhaltene Benzoesäure bewies.

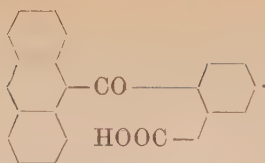
Im Gegensatz zu diesem Versuche übt das komplexe Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure keine besondere Wirkung auf Halogenalkyle aus und wird auch selbst davon nicht beeinflusst, wie folgender Versuch zeigt.

Zu dem, wie vorhin, aus 25 g Phthalsäureanhydrid hergestellten Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure wurden in der Kälte 18 g Bromäthyl zugegeben und langsam erwärmt; eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Bei der späteren Aufarbeitung wurden neben Spuren Phthalsäure 99 % der Theorie an reiner Benzoyl-benzoesäure erhalten, sowie etwa 6 g einer oberhalb 80° siedenden Fraktion, welche anscheinend ein Gemisch von Äthyl-benzol und höher siedenden Substanzen war.

Ferner wurde geprüft, welche Reaktion die bevorzugtere sei, wenn gleiche Moleküle Phthalsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Aluminiumchlorid und Benzol zur Einwirkung gelangten. Es zeigte sich, daß in diesem Falle 75.9 % der theoretischen Menge an Benzoyl-benzoesäure entstanden waren, also auch das Aluminiumchlorid in gleichem Prozentsatz für diese Reaktion in Anspruch genommen worden war.

25 g Phthalsäureanhydrid (1 Mol.) wurden mit 50 g Aluminiumchlorid (1 Mol.) und 108 g Benzol zusammengebracht, darauf 24 g Benzoylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Es trat sofort lebhafte Gasentwicklung ein, welche durch Kühlen mit Wasser gemäßigt wurde; das Chlorid geht unter leichter Bräunung der Flüssigkeit allmählich in Lösung. Unter langsamem Anwärmen bis 75° wird die Reaktion bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung weiter geleitet. Bei der Aufarbeitung wurden 29 g Benzoyl-benzoesäure = 75.9 % erhalten. Benzophenon wurde nicht quantitativ isoliert. Erhalten 10.1 g.

Anthroyl-benzoesäure,



(Mit Erich Grünthal.)

In folgender Weise gelang es, die früher¹⁾ amorph erhaltene Säure krystallisiert zu gewinnen: 25 g Phthalsäureanhydrid, 45 g Anthracen vom Schmp. 213°, 120 g Benzol und 50 g Aluminiumchlorid wurden in gewohnter Weise unter allmählichem Anwärmen in Reaktion gebracht, wobei die Masse sich tief violett färbte. 1 g der isolierten Säure wurde mit 2 g Wasser und 1 g 50-prozentiger Kalilauge gelöst, worauf sich nach mehrwöchentlichem Stehen kleine Krystalle abschieden. Der Versuch wurde nun mit größeren Mengen wiederholt und die Säure warm gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumsalz jetzt sofort krystallinisch ab; es wurde aus heißem Wasser in glänzenden, hellgelben Blättchen erhalten und daraus die freie Säure als citronengelber Niederschlag. (Die *meso*-Anthroesäure²⁾ ist ebenfalls gelb.) Sie war im allgemeinen leicht löslich und krystallisierte aus Benzol in derben Prismen, welche Krystallbenzol enthielten und an der Luft verwitterten. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade schmolz die Substanz bei 242—243°. Das Natriumsalz krystallisiert leicht.

0.1809 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.0733 g H₂O.C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.29.

Gef. » 80.87, » 4.50.

Auch die reine Säure liefert in Eisessig mit Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur sehr bald eine Abscheidung von Anthrachinon, woraus sich der Eintritt des Phthalsäurerestes am *meso*-Kohlenstoff ergibt.

Beim Verrühren der Säure mit der fünfzehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erfolgte blaugrüne, dann grüne Färbung und Entwicklung von schwefliger Säure. Als nach einigem Stehen in Wasser gegossen wurde, war der ausgeschiedene Niederschlag größtenteils alkalionlöslich geworden, und es konnte daraus in Benzollösung Anthracen krystallinisch erhalten werden.

Phenanthroyl-benzoesäure.

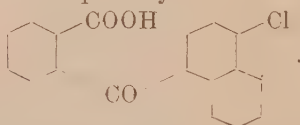
Phthalsäureanhydrid reagiert wohl bei Benzol-Zusatz mit Phenanthren, auch ist die Ausbeute an Säure recht gut, aber bei Verwen-

¹⁾ B. 41, 3634 [1908].²⁾ B. 44, 205 [1911].

dung von chemisch reinem Phenanthren war es nicht möglich, sie krystallisiert zu erhalten. Weniger reine Handels-Phenanthrene gaben krystallinische Säuren in mehr oder minder großen Ausbeuten, aber es zeigte sich, daß in diesem Falle das beigemengte Fluoren Veranlassung für die Entstehung des krystallisierten Produktes gewesen war, wie der Vergleich mit Fluorenoylbenzoesäure¹⁾ ergab.

22.5 g Phenanthren (chemisch rein vom Schmp. 100°, durch das Pikrat gereinigt) wurden mit 12.5 g Phthalsäureanhydrid, 25 g Aluminiumchlorid und 35 g Benzol zur Reaktion gebracht. Die Masse färbte sich gelb, dann dunkler und nach dem Erhitzen auf 75° war der Kolbeninhalt schwarzbraun. Die Rohsäure war nur schwach gefärbt, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin. In überschüssigem Alkali ist sie schwer löslich, Barium- und Calciumsalz sind unlöslich.

1-Chlor-4-naphthoyl-o-benzoesäure,



100 g α -Chlornaphthalin wurden mit 40 g Phthalsäureanhydrid und 80 g Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Das Gemisch färbt sich bräunlichrot, dann dunkler, wird allmählich zähflüssig und beim Erwärmen fest, so daß der Rührer stehen bleibt. Die schwarzbraune Masse schied auf Zusatz von Wasser ein rotgelbes Öl ab, welches nach dem Abtreiben des Chlornaphthalins durch Kochen mit Soda zersetzt wurde und eine amorphe Säure lieferte. Zur Reinigung wird sie mit wenig Benzol kalt verrieben und dadurch gefärbte Beimengungen entfernt. Sie krystallisiert jetzt aus heißem Benzol und bildet farblose, gut ausgebildete, büschelig vereinigte Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol. In getrocknetem Zustande schmilzt sie bei 172—174°, ist in Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich, schwerer in Benzol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

0.5878 g Sbst. verloren 0.0675 g Benzol.

$C_{18}H_{11}O_3Cl + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. Benzol 11.10. Gef. Benzol 11.49.

0.1701 g Sbst.: 0.4320 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.2088 g Sbst.: 0.0952 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$. Ber. C 69.58, H 3.54, Cl 11.41.

Gef. » 69.27, » 3.18, » 11.28.

Die Oxydation mit Permanganat lieferte eine einheitliche, chlorhaltige Säure²⁾.

¹⁾ G. Goldschmiedt und A. Lipschitz, B. 36, 4034 [1903].

²⁾ siehe Dissertation von Erich Grünthal, Weida i. Th. 1910, S. 27.

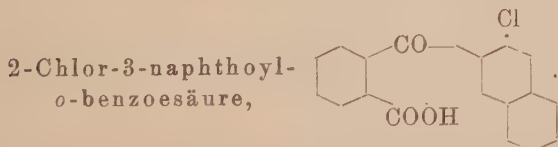
Kalischmelze der 1-Chlor-4-naphthoyl-*o*-benzoesäure. 2 g der Säure wurden mit 2 g Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd im Silbertiegel verrührt; beim Erhitzen bildeten sich zunächst zwei Schichten, die erst bei 250—255° einheitlich und bei längerem Erhitzen durch Ausscheidung des neugebildeten Kaliumsalzes breiförmig wurden. Nach Lösen in Wasser und mehrstündigem Stehen wurde filtriert, zunächst schwach angesäuert und die ausgeschiedene benzoesäurehaltige Verunreinigung abfiltriert. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure krystallisierte die Substanz in Nadeln aus. Sie ließ sich aus Äther unter Zusatz von Ligroin rein erhalten und schmolz bei 183—184° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Verbindung war verschieden von der ungefähr gleich schmelzenden 1.2-Oxynaphthoesäure, gab mit Eisenchlorid einen schokoladefarbenen Niederschlag, und ihre Acetylverbindung schmolz bei 178—179°. Durch diese Eigenschaften erwies sie sich als identisch mit der 1-Oxy-4-naphthoesäure (siehe folgende Abhandlung). Daraus ergibt sich ohne weiteres die Konstitution der Chlornaphthoyl-benzoesäure.



Die Kondensation erfolgt glatt durch sechsstündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 60—70°. Durch Eingießen der violett gefärbten Lösung in Wasser scheidet sich das Chinon als gelblichgrüner Niederschlag aus, der mit verdünnter Natronlauge verrieben und getrocknet wurde. Die Substanz löst sich in Benzol, Alkohol, Aceton und krystallisiert aus Eisessig in intensiv gelben Nadeln vom Schmp. 180.5—181.5°.

0.1971 g Sbst.: 0.1002 g AgCl. — 0.1576 g Sbst.: 0.0767 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 12.12. Gef. Cl 12.57, 12.04.



60 g Phtbalsäureanhydrid wurden mit 100 g β -Chlornaphthalin, 120 g Aluminiumchlorid und 140 g Benzol zur Umsetzung gebracht. Es erfolgt in der Kälte allmähliche Lösung, lebhafte Salzsäureentwicklung, beim Erwärmen braunschwarze Färbung. Die isolierte Säure war zunächst amorph und krystallisierte aus Eisessig in derben, lichtbrechenden, flächenreichen Körnern. Sie ist in heißem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform, und

schmilzt nach häufigem Umkrystallisieren bei 226—227°. Die Ausbeute an Rohprodukt war sehr gut.

0.1563 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.2029 g Sbst.: 0.0932 g AgCl.

C₁₈H₁₁O₃Cl. Ber. C 69.58, H 3.54, Cl 11.42.

Gef. » 70.00, » 3.92, » 11.36.

Ein Anhalt für die Konstitution der Säure ließ sich durch die Kalischmelze nicht erbringen, da gegen 200° Abspaltung von Chlor-naphthalin und Rückbildung von Phthalsäure erfolgte.

Beim Lösen der 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und Zugabe von 1 Mol. Nitriersäure unter Eiskühlung bildet sich eine einheitliche Nitrosäure, welche aus absolutem Alkohol in farblosen Nadelbüscheln krystallisiert, die sich gegen 240° dunkel färben und gegen 257° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1543 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1509 g Sbst.: 0.0594 g AgCl.

C₁₈H₁₁O₅NCl. Ber. N 3.95, Cl 9.97.

Gef. » 4.10, » 9.73.

Auch die 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu einer chlorhaltigen Säure abbauen, wobei der Naphthalin-Ring aufgespalten wird¹⁾; daraus ergibt sich ohne weiteres, daß der Phthalsäure-Rest bei der Kondensation in den chlorhaltigen Kern des Naphthalins eingetreten ist, und damit vermindert sich die Zahl der möglichen Formen von sieben auf drei. Da nun die Säure durch Kondensation leicht in ein Chlor-naphthanthrachinon übergeht, so scheidet damit diejenige Form aus, bei der der Phthalsäure-Rest in 1 steht, und da die beiden übrigen Isomeren ein und dasselbe Kondensationsprodukt liefern, so ist für dieses eindeutig die Formel eines 2-Chlor-3.4-naphthanthrachinons erwiesen. Für die Chlor-naphthoyl-benzoesäure ergibt sich dann die obige Formel, welche mit dem Verhalten in der Kalischmelze am besten in Einklang steht; auch ist der Eintritt des Phthalsäure-Restes in die *meta*-Stellung nicht wahrscheinlich.



Ein Teil 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure wurde mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 60—70° erhitzt.

¹⁾ Näheres siehe Dissertation Grünthal, S. 31.

Die dunkelrote Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser das Chinon in gelben Flocken, welche mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 81 % der Theorie. Die Verbindung ist in Benzol und Eisessig ziemlich schwer löslich und krystallisierte aus letzterem Lösungsmittel in dünnen, zollangen, stark gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 233—234°.

0.1624 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

C₁₈H₉O₂Cl. Ber. C 73.86, H 3.08, Cl 12.12.

Gef. » 73.61, » 3.02, » 12.13.

Die Substanz wird ebenso wie das Derivat des α -Chlornaphthalins durch Schütteln mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit leicht mit tiefroter Farbe in Lösung gebracht, welche als Küpe verwandt werden kann und auf Baumwolle nach dem Verhängen an der Luft rein gelbe Färbungen ergibt. Im Reagensglase findet dagegen durch Sauerstoff nur sehr langsame Rückoxydation statt, sofortige aber auf Zugabe von Ferricyankalium-Lösung unter Rückbildung des Chinons.

Bei einviertelstündigem Erhitzen des Chlor-naphthanthrachinons mit der sechsfachen Menge 18-proz. Oleums auf dem Wasserbade erfolgt Sulfurierung, wobei die Farbe von dunkelrot nach blauviolett umschlägt. Durch Eingießen in wenig Wasser scheidet sich die Sulfosäure als orangefarbener Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in einheitlichen Nadeln auskrystallisiert, welche in Mineralsäure schwer löslich sind. Das Natriumsalz wird durch Zugabe von Natriumacetat erhalten und krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln.

0.2146 g Sbst.: 0.1203 g BaSO₄. — 0.1039 g Sbst.: 0.0178 g Na₂SO₄.

C₁₈H₈O₅ClSNa. Ber. C 8.12, Na 5.83.

Gef. » 7.69, » 5.55.

Die Kalischmelze der Sulfosäure lieferte kein befriedigendes Resultat.

β -Brom-anthrachinon.

Die Darstellung der Brom-benzoyl-benzoesäure ist inzwischen schon von Ullmann und Sone¹⁾ beschrieben worden; es sei deshalb nur auf die Dissertation von Grünthal²⁾ hingewiesen und besonders hervorgehoben, daß die Ausbeute ziemlich quantitativ in Bezug auf das angewandte Phthalsäureanhydrid verläuft, wenn man 1½--2 Mol. Brombenzol ohne Verdünnungsmittel nimmt. Die Kondensation zum β -Bromanthrachinon erfolgt am besten durch halbstündiges Erhitzen mit der achtfachen Menge 20-proz. Oleums auf 120°. Ausbeute über 90% der Theorie. Die reine Substanz schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 207°.

¹⁾ A. 380, 338.

²⁾ S. 34.

89. **Gustav Heller: Über 1.4-Oxy-naphthoesäure.**

[Mitteilung aus d. Laborat. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

Die 1.4-Oxynaphthoesäure ist bisher nicht bekannt geworden und ihre Darstellung schien auch nicht sehr einfach zu sein, wie verschiedene Versuche zeigten. Als bestes Ausgangsmaterial erwies sich der durch L. Gattermann und Th. v. Horlacher¹⁾ bequem zugänglich gewordene 1.4-Oxy-naphthaldehyd; von Oxydationsmitteln kamen Chromsäure und Permanganat nicht in Betracht, da sie Naphthalin und noch leichter Naphthole tiefergreifend oxydieren²⁾. Schließlich führte die Kalischmelze, welche beim 2.1-Oxynaphthaldehyd

¹⁾ B. 32, 286 [1899].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, daß man bisher infolge der Angaben von Groves, A. 167, 357, Plimpton, Soc. 37, 634, Japp und Miller, Soc. 39, 220, Miller, *J.R.* 16, 417, welche durch Oxydation von Naphthalin mit Chromsäure in Eisessig α -Naphthochinon erhielten, annahm, daß Naphthalin sich auf diesem Wege nicht in Phthalsäure überführen ließe. Letztere Angabe ist auch in einige Lehrbücher übergegangen. Nun hat im Jahre 1896 C. Graebe (B. 29, 2806 [1896]) mitgeteilt, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik schon seit 1880 Naphthalin nicht mehr nach Laurent über das Tetrachlorid in Phthalsäure überführe, sondern durch eine direkte Oxydationsmethode. Er erwähnt auch den von Tscherniac aufgefundenen Weg, welcher über die Phthalonsäure geht und recht glatt verlaufen soll, sowie die damals in der genannten Fabrik neu gefundene und billigste Methode mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, welche jetzt bekanntlich in großem Maßstabe durchgeführt wird. Über das früher gebräuchliche technische Verfahren sind meines Wissens keine Mitteilungen in die Literatur übergegangen. Ich teile aus einer größeren Versuchsreihe, welche von mir in der Technik im Jahre 1892 angestellt wurde, einen Ansatz mit, welcher zeigt, daß Naphthalin sich auch mit Chromsäure zu Phthalsäure oxydieren läßt.

250 g feingepulvertes Naphthalin (statt 128 g) wurden mit 5.5 l Wasser, 900 g Natriumbichromat und 1350 g konzentrierter Schwefelsäure zunächst bei 40° und allmählich steigend bei 50° ca. 15 Stunden gerührt. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Temperatur auf 70° erhöht und erst nach Beendigung der neu einsetzenden Kohlensäureentbindung höher erhitzt und schließlich das überschüssige Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Phthalsäure beginnt schon in der Hitze auszukristallisieren. Direkte Ausbeute 60 g = 36 % des angewandten Sauerstoffs, wobei die Chromlauge nachher noch beträchtlichen Oxydationswert besitzt. Bei größeren Versuchen konnten leicht 65 % des Sauerstoffs zur Bildung von Phthalsäure nutzbar gemacht werden.

nicht einheitlich und wenig glatt verläuft¹⁾, in befriedigender Weise zum Ziele, und die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der aus 1-Chlor-4-naphthoyl-*o*-benzoesäure gewonnenen. (Siehe voranstehende Abhandlung.)

Von den Eigenschaften der Säure sei hervorgehoben, daß sie ebenso wie *p*-Oxybenzoesäure²⁾ beim Kuppeln mit Diazoniumchlorid die Carboxylgruppe gegen den Azorest austauscht; ebenso gibt sie mit salpetriger Säure 1.4-Nitroso-naphthol, mit Salpetersäure dagegen, allerdings nicht glatt, 2-Nitro-1-oxy-4-naphthoesäure. Die Konstitution dieser Substanz ergibt sich daraus, daß ihr Reduktionsprodukt mit Salpetersäure in 1.2-Naphthochinon-4-carbonsäure übergeht, welche ihrerseits dadurch genau formuliert ist, daß sie wie 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure³⁾ mit Anilin bei Zimmertemperatur 1.2-Oxy-naphthochinon-4-anilid bildet. Auch die Sulfogruppe tritt in Stellung 2 ein, was dadurch beweisbar ist, daß beim Kuppeln derselbe Azofarbstoff entsteht, wie aus 1-Naphthol-2-sulfosäure.

Experimenteller Teil. (Mit Hans Ruhtenberg.)

1-Oxy-4-naphthoesäure.

2 g 1-Oxy-4-naphthaldehyd wurden mit 2 g Wasser und 10 g Ätzkali im Silbertiegel verschmolzen. Bei 180° beginnt die Reaktion mit lebhaftem Aufschäumen; man erhitzt unter stetem Rühren langsam weiter, bis ruhiger Fluß eingetreten ist, und hält die Schmelze einige Minuten auf 250°. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und die Oxyssäure mit Mineralsäure ausgefällt. Zur Reinigung nimmt man sie in wenig Äther auf, filtriert und versetzt mit Ligroin; beim Verdampfen des Äthers scheidet sich die Säure in feinen, gelblichen Nadeln aus, welche bei 183—184° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Ausbeute beträgt über 50 % an umkrystallisierter Substanz. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, warm in Eisessig; Chloroform und Benzol lösen nur schwierig, Ligroin kaum.

0.1395 g Subst.: 0.3577 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 69.93, » 4.63.

Die wäßrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid einen schokoladefarbenen Niederschlag. Bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Kohlensäureabspaltung.

1-Acetoxy-4-naphthoesäure. Die Verbindung wird durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Beim

¹⁾ G. Kauffmann, B. 15, 806 [1882].

²⁾ Kostanecki, B. 22, 1696 [1889]. ³⁾ Boeniger, B. 27, 24 [1894].

Stehen mit Wasser wird das Produkt allmählich fest und krystallisiert aus Toluol in verwachsenen Nadeln vom Schmp. 178—179°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, mäßig leicht in Chloroform und Äther.

0.1388 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.82, H 4.34.

Gef. » 67.43, » 4.85.

Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid. 0.5 g Oxynaphthoesäure wurden mit 10 g Wasser und 1 g Soda erwärmt, wobei Lösung erfolgte, beim Abkühlen aber Krystallisation des Natriumsalzes. Auf Zugabe einer Diazoniumlösung aus 0.25 g Anilin zur verdünnten Lösung schied sich sofort ein rotbrauner, einheitlicher Azofarbstoff ab. Er löste sich leicht in Natronlauge, heißem Eisessig und krystallisierte aus Benzol. Der Vergleich ergab die Identität mit Benzol-azo- α -naphthol.

Überführung in 1-Nitroso-4-naphthol. Eine gekühlte alkalische Lösung der Oxynaphthoesäure, die mit einem Äquivalent Nitrit versetzt war, schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen gelbbraunen Niederschlag ab, welcher, durch Umlösen mit Soda und Essigsäure gereinigt, aus Chloroform umkrystallisiert wurde und sich mit 1-Nitroso-4-naphthol identisch erwies. Beim Nitrosieren in Eisessiglösung war die Reaktion die gleiche.

0.1242 g Sbst.: 9.25 ccm N (18°, 747 mm).

C₁₀H₇O₂N. Ber. N 8.09. Gef. N 8.39.

2-Nitro-1-oxy-4-naphthoesäure.

1 g Oxynaphthoesäure wurde in 5 g Eisessig gelöst und bei 20° tropfenweise mit 0.5 g Salpetersäure (66-prozentig) in 1 g Eisessig versetzt. Die Lösung färbt sich dunkel und es scheidet sich sofort ein rötlichbrauner Niederschlag aus, welcher nach 10 Minuten filtriert wurde. Durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure erhält man die Substanz in hellgelben Nadeln. Ausbeute 0.27 g. Die Verbindung ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus heißem Eisessig in feinen Nadelbüscheln. Sie färbt sich gegen 255° und schmilzt bei 258° unter Gasentwicklung. Eine charakteristische Eisenchloridreaktion ist nicht vorhanden.

0.1553 g Sbst.: 0.3246 g CO₂, 0.0437 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 7.15 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₁H₇O₅N. Ber. C 56.65, H 3.00, N 6.01.

Gef. » 57.00, » 3.13, » 6.29.

In heißem Wasser löst sich die Verbindung sehr wenig mit gelber, in Sodalösung leicht mit roter Farbe. 1% Substanz wird von ungebeizter Wolle in schwach schwefelsaurem Bade sehr bald bei 50—60°

ausgezogen und grünstichig gelb aufgefärbt. Chromgebeizte Wolle färbt sich in neutralem Bade sehr bald braunstichig orange an. Metallgebeizte Baumwolle hat wenig Affinität, nur Chrom, Eisen und Cer werden mäßig lebhaft braun gefärbt.

2-Amido-1-oxy-4-naphthoesäure.

Die Nitro-oxy-naphthoesäure wird mit wenig Wasser und Natronlauge in Lösung gebracht und allmählich mit Natriumhydrosulfidlösung versetzt, wobei sofortige Reduktion stattfindet und die Farbe der Flüssigkeit bis auf ein schwaches Gelb verblaßt. Nach dem Filtrieren scheidet sich die Substanz auf Zusatz von Essigsäure aus und schmilzt gegen 143° unter Aufschäumen. In heißem Wasser löst sie sich schwer mit roter Farbe, welche beim Stehen in Violett übergeht. Eine alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft intensiv grün. In heißem Alkohol und Aceton löst sich die Verbindung leicht, im übrigen schwer. Eine Reinigung durch Krystallisation wurde nicht erzielt. Das salzsaure Salz ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und wird durch Umlösen rein erhalten. Es ist hygroskopisch.

0.1571 g Sbst.: 8.0 ccm N (19° , 729 mm). — 0.2229 g Sbst.: 0.1305 g AgCl.

$C_{11}H_{10}O_3NCl$. Ber. N 5.85, Cl 14.83.

Gef. » 5.59, » 14.47.

Die wäßrige Lösung des Salzes scheidet beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Nadeln ab, die sich beim Umkrystallisieren aus Wasser färben.

1.2-Naphthochinon-4-carbonsäure.

0.2 g Amido-oxy-naphthoesäure wurden in 1 g 38-proz. Salpetersäure eingetragen und durch Zugabe von ein paar Tropfen stärkerer Säure die Reaktion bei Wasserkühlung eingeleitet, wobei unter Entwicklung von Stickoxyden Lösung eintrat und dann Abscheidung von gelbroten Krystallen. Nach Zusatz von wenig Wasser wird filtriert und die Substanz durch Lösen in Natriumacetat bei Zimmertemperatur und Ausfällen gereinigt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, aus dem sie krystallisiert, schwer in Chloroform und Äther, sehr schwer in Benzol. Völlig rein erhält man sie durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin. Schmp. $164-165^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

0.1215 g Sbst.: 0.2901 g CO_2 , 0.0323 g H_2O .

$C_{11}H_6O_4$. Ber. C 65.32, H 2.97.

Gef. » 65.12, » 2.95.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Anilin bei Zimmertemperatur sofort rot und scheidet das Oxy-naphthochinonanilid von Zincke¹⁾ in roten Nadeln ab. Der Vergleich ergab in allen Eigenschaften Identität, nur wurde gefunden, daß die Substanz von 240° ab weich wird und gegen 260° aufschäumt.

1.2-Dioxy-naphthalin-4-carbonsäure.

Die Naphthochinoncarbonsäure wird in wäßriger Suspension auf Zusatz von Bisulfit unter Reduktion gelöst, und beim Stehen, rascher und vollständiger nach dem Ansäuern, sondern sich farblose Nadeln ab, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden und sich in der Kälte in Nadelbüscheln ausscheiden. Die bei 120° getrocknete Substanz wurde analysiert. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform und Benzol. Die Verbindung sintert bei 180° und schmilzt unter Zersetzung gegen 195°; sie gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Reaktion.

0.1112 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0384 g H₂O.

C₁₁H₈O₄. Ber. C 64.70, H 3.92.

Gef. » 64.29, » 3.83.

1.4-Oxynaphthoe-2-sulfosäure.

2 g Oxynaphthoesäure wurden in 20 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, bis zur Lösung geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Man gießt in Wasser und salzt mit rauchender Chlorwasserstoffsäure aus. Zur Reinigung wird die Substanz aus Wasser und Salzsäure umgelöst und schmilzt dann bei 153° unter Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, heißem Eisessig und Aceton, läßt sich aber daraus nicht krystallisiert erhalten. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid blau in der Aufsicht, in der Durchsicht grün, dann aber schnell schmutzig rot.

0.1989 g Sbst.: 0.1748 g BaSO₄.

C₁₁H₈O₆S. Ber. S 11.94. Gef. S 12.07.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde die Substanz in Kaliumcarbonat gelöst und mit Benzoldiazoniumchlorid versetzt, worauf alsbald Ausscheidung eines roten Azofarbstoffes stattfindet. Zum Vergleich wurde das Kaliumsalz der nach Conrad und Fischer²⁾ dargestellten 1-Naphthol-2-sulfosäure in gleicher Weise gekuppelt und nun aus den Lösungen der beiden Verbindungen die freien Farbsäuren isoliert. Sie lösen sich in heißem Alkohol, Aceton und Chloroform mit rotoranger, in Eisessig mit violetter Farbe, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure; die roten, wäßrigen Lösungen ändern durch Zusatz von Alkali die Farbe nicht. Aus Alkohol kry-

¹⁾ B. 25, 3606 [1892].

²⁾ A. 273, 107.

stallisieren die Substanzen schwierig und undeutlich, aus Toluol in kleinen Nadeln.

Aus der Identität der beiden Azokörper ergibt sich die Formel der Sulfosäure und die Verdrängung der Carboxylgruppe durch den Azorest, wie bei der Oxynaphthoesäure selbst.

Naphtho-pikrinsäure aus 1-Oxy-4-naphthoesäure.

1.9 g Oxynaphthoesäure wurden in die Sulfosäure übergeführt und unter Eiskühlung 1 Mol. Salpetersäure in Form von Nitriersäure zugegeben. Unter Kohlensäureentwicklung färbt sich die Masse dunkel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt und das in der Kälte ausgeschiedene Produkt abgesogen. Es ist in Wasser vollständig löslich, da es größtenteils aus Sulfosäure besteht, die aber etwa 0.2 g Naphthopikrinsäure (2.4.5-Trinitro-1-naphthol) in Lösung halten. Zur Isolierung salzt man mit Kochsalz aus; beim nochmaligem Behandeln mit Wasser blieb jetzt das Trinitronaphthol ungelöst und wurde durch das Natriumsalz, sowie Krystallisation aus Essigester und Zusatz von Ligroin gereinigt. Es zeigte den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes wie Naphthopikrinsäure.

0.1057 g Subst.: 14.15 ccm N (20.5°, 742 mm).

$C_{10}H_5O_7N_3$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.87.

Durch Zusatz von mehr Nitriersäure wurde die Ausbeute nicht wesentlich erhöht.

90. Heinrich Wieland: Zur Verbrennung des Kohlenoxyds.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Im Laboratorium von Hoppe-Seyler hat vor 31 Jahren E. Baumann¹⁾ die Entdeckung gemacht, daß Kohlenoxyd durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd verbrannt wird²⁾. Um die gleiche Zeit ist von Remsen³⁾ durch wiederholte Versuche festgestellt worden, daß Ozon selbst bei 300° diese Oxy-

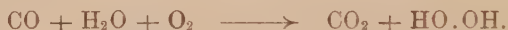
¹⁾ H. 5, 244.

²⁾ Dabei sollte nach einer damals von Hoppe-Seyler vertretenen Theorie der Wasserstoff den molekularen Sauerstoff aktivieren, $2H + O_2 \rightarrow H_2O + O$.

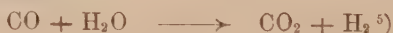
³⁾ Am. 4, 50.

dation nicht zu leisten vermag, also selbst nicht unter Bedingungen, unter denen infolge seines Zerfalls atomarer Sauerstoff auftritt. Da demnach offenbar die durch Palladium gesteigerte Oxydationskraft des Sauerstoffs nicht aus seiner Spaltung in Atome abgeleitet werden kann, so sucht Moritz Traube¹⁾, in eingehender Beschäftigung mit dem vorliegenden Thema, die Erscheinung so zu erklären, daß durch eine katalytische Wirkung des Palladiums Wasserstoffperoxyd entstehe, das dem gleichen Katalysator seine merkwürdige Oxydationskraft verdanke. Dieser recht wenig klare Erklärungsversuch stützte sich auf die Tatsache, daß bei der Reaktion wirklich Wasserstoffperoxyd zu finden war. Daß der im Palladium gebundene Wasserstoff bei der Reaktion keine Rolle spielt, zeigt Traube dadurch, daß der Versuch mit wasserstofffreiem Palladium noch besser gelingt.

Die gleiche Auffassung übertrug Traube zwei Jahre später²⁾ auf die von Dixon³⁾ gemachte Beobachtung, daß zur Verbrennung des Kohlenoxyds auch bei hohen Temperaturen die Anwesenheit von Spuren von Wasser unerläßlich ist. Danach soll dieses Wasser durch Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Wasserstoffperoxyd umgesetzt werden:



Die letzte Verbindung sollte ein zweites Molekül CO zu CO₂ oxydieren und dabei gleichzeitig das für die Wiederholung der Umsetzung nötige Wasser zurückliefern. — Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen⁴⁾ habe ich mich auch mit der durch Palladium katalysierten Verbrennung des Kohlenoxyds beschäftigt und bin dabei, entsprechend meiner Erwartung, zu einer wesentlich anderen Auffassung gekommen. Als wichtigstes Ergebnis fand ich, daß Kohlenoxyd auch unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff durch Palladiumschwarz bei Gegenwart von Wasser in der Kälte zu Kohlendioxyd verbrannt wird. Der frei werdende Wasserstoff wird dabei vom Palladium aufgenommen. (Die Zufuhr von Luft bei den Versuchen von Baumann-Traube hat nur den Zweck, den Wasserstoff zu verbrennen und dadurch die katalytische Kraft des Metalls aufrecht zu erhalten.) Die Reaktion geht also nach dem einfachen Schema:



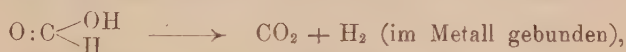
¹⁾ B. 16, 123 [1883]. ²⁾ B. 18, 1890 [1885].

³⁾ Chem. N. 46, 151; vergl. auch B. 38, 2426 [1905].

⁴⁾ Vergl. B. 45, 484 [1912].

⁵⁾ In meiner letzten Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei erhöhter Temperatur die Reaktion durch Palladium umgekehrt werden kann, indem Palladiumwasserstoff und CO₂ Kohlenoxyd und Wasser geben.

vor sich und bildet, wie bekannt, die eine Richtung der sonst nur bei höheren Temperaturen verlaufenden Wassergas-Reaktion¹⁾. An sich sagt diese Gleichung über den chemischen Gang der Reaktion nichts. Ich konnte nun zeigen, daß ihr erstes Produkt Ameisensäure ist, die sich, wenn auch in geringer Menge, isolieren ließ. Palladiumschwarz bewirkt daher in der Kälte die Addition von Wasser an Kohlenoxyd, eine Reaktion, die bekanntlich bisher nur unter Beihilfe von starkem Alkali und in der Wärme ausgeführt werden konnte. Durch die Entdeckung des geeigneten Katalysators ist also dem Methylenderivat C:O seine so auffallende Reaktionsträgheit gegenüber der einfachsten Additionsreaktion genommen. Ameisensäure wird nun, wie schon seit langem bekannt ist²⁾, durch fein verteilte Metalle der Platingruppe rasch gespalten in Kohlendioxyd und Wasserstoff:



und nur der Umstand, daß, wie ich fand, diese Reaktion vor einem, die rechte Seite allerdings stark begünstigenden Gleichgewicht Halt macht, ermöglichte ihren Nachweis bei der vorliegenden Reaktion.

Es liegt nun kein Grund vor, für die Verbrennung des Kohlenoxyds bei hoher Temperatur (und ohne Katalysator) einen anderen Reaktionsverlauf anzunehmen, und man wird daher die Unentbehrlichkeit von Wasserspuren dahin zu deuten haben, daß sie, wie bei dem in der Kälte katalysierten Prozeß, das Kohlenoxyd über die Ameisensäure³⁾ in Kohlendioxyd und Wasserstoff verwandeln. Der verbrennende Wasserstoff⁴⁾ gibt das Wasser immer wieder zurück, das in diesem Sinn als echter Katalysator wirkt.

Es ist denn auch möglich, die Bildung der Ameisensäure bei der heißen Verbrennung nachzuweisen, wenn man die Kohlenoxyd-Flamme, in der Brennstärke unterstützt durch eine an der Rohrmündung untergestellte kleine Sparflamme, gegen Eis richtet. Im abschmelzenden Wasser findet man die Ameisensäure, indem man mit einigen Tropfen Barytwasser neutralisiert, auf dem Wasser-

¹⁾ Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf beginnt bei etwa 400°; unter Druck (im Einschlußrohr) geht sie bei Gegenwart von Platinschwamm bei 150° vor sich (Maquenne, Bl. [2] 39, 308 [1883]). Auch unter der Wirkung der dunklen elektrischen Entladung geben Kohlenoxyd und Wasserdampf Kohlensäure und Wasserstoff (loc. cit.).

²⁾ Vergl. dazu später.

³⁾ Die Ameisensäure sieht auch Armstrong als Zwischenprodukt an. Zit. nach Dixon, B. 38, 3432 [1905].

⁴⁾ Die Bildung von Knallgas wird auch von Dixon zur Erklärung seiner Beobachtung angenommen.

bad einengt und dann nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Carbonats die Restlösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält eine zwar kleine, aber durch das Silbersalz absolut scharf nachweisbare Menge von Bariumformiat.

Bei der hier beschriebenen Oxydations-Katalyse des Kohlenoxyds — und auch bei der normalen Verbrennung — handelt es sich also, streng genommen, nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine Dehydrierung des Hydrats, der Ameisensäure. Die Verbrennung des Wasserstoffs ist ein sekundärer Vorgang, der nur den Zweck hat, den Katalysator in Kraft und den rücklaufenden Prozeß hintan zu halten. Dies könnte man ebensogut durch Wegpumpen, Diffusionieren u. dgl. erreichen. Für die heiße Verbrennung liefert der Knallgas-Prozeß natürlich die für die erste Phase erforderliche Reaktionswärme.

Was endlich das Wasserstoffperoxyd anlangt, dem Traube eine so große Bedeutung beigemessen hat, so bildet es nur ein unwesentliches Begleitprodukt; es entsteht nebenbei als erste Stufe der Wasserstoffverbrennung, $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO.OH}$.

Dies gilt auch für sein Vorkommen in der Kohlenoxyd-Flamme. Der Dehydrierungswasserstoff aus der vorhin besprochenen Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CO}_2\text{H}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ wird durch plötzliches Abkühlen auf dem Weg der Wasserbildung als H_2O_2 festgehalten.

Die Bildung von Kohlendioxyd und Wasser bei Gegenwart von Palladiumschwarz.

Um den Versuch absolut einwandfrei zu gestalten, d. h. jede Möglichkeit einer Sauerstoffwirkung auszuschließen, wurden 0.76 g mit Wasserstoff angeätztes Schwarz, dessen Darstellung im letzten Heft dieser Berichte (S. 489) beschrieben ist, bei Ausschluß von Luft in eine mit Stickstoff gefüllte Glasflasche (50 ccm Inhalt) gebracht und mit 4 ccm Wasser überschichtet. Dann wurde mit reinem, aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickeltem und durch 50-proz. Kalilauge geschicktem Koklenoxyd der Stickstoff verdrängt und die Flasche, unter schwachem CO-Druck stehend, auf der Maschine geschüttelt.

Der CO-Vorrat befand sich in einem Azotometer, das vom oberen Rohr aus durch einen Schlauch mit der Schüttelflasche verbunden und schon von Anfang an in den Apparat eingeschaltet war. Das Ableitungsrohr der Flasche wurde während der Reaktion mit einem Quetschhahn geschlossen.

Nach siebenstündigem Schütteln hatte das Volumen im Azotometer um 22.8 ccm abgenommen, teils infolge der Gasbindung im Palladium, teils infolge der größeren Wasserlöslichkeit der während

der Reaktion gebildeten Kohlensäure. Es wurde jetzt der Inhalt des ganzen Systems durch Stickstoff in zwei Vorlagen mit Barytwasser getrieben und die gebildete Kohlensäure indirekt als Bariumsulfat bestimmt. Erhalten wurden 0.203 g Sulfat, entsprechend 0.0383 g oder etwa 22 ccm (feuchten) Kohlendioxyds. Das Wasser, das bei der Reaktion zugegen war, reagierte deutlich sauer. Es wurde mit einigen Tropfen Barytwasser neutralisiert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand unter dem Mikroskop aus den gleichen Krystallen, wie ein eigens dargestelltes Präparat von Bariumformiat; in wenig Wasser aufgenommen, gab er, wie dieses, ein schwer lösliches farbloses Silbersalz, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade schwarz wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurde ebenfalls die Kohlensäure bestimmt, die Ameisensäure nachgewiesen, außerdem auch noch der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff gemessen. Ange wandt 0.35 g Schwarz¹⁾. 0.32 g davon enthielten nach der Reaktion 8 ccm Gas; davon waren nach der Gasanalyse 1.5 ccm CO, der Rest reiner Wasserstoff. Da die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für CO nach Herbeck und Lunge²⁾ sehr gering ist, so dürfte das gefundene CO auch für Wasserstoff einzusetzen sein, entstanden nach $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ³⁾. Bei der Reaktion waren also 9 ccm Wasserstoff entstanden, denen 9.6 ccm CO₂ (gef. 0.093 g BaSO₄) gegenüberstehen.

Ein Vergleich mit der CO₂-Menge des ersten Versuchs zeigt, daß der Umsatz ziemlich genau proportional ist dem Gewicht des angewandten Palladiums. Ein dritter Versuch wurde mit einem absichtlich einige Zeit der Luft an-gesetzten Präparat gemacht. Auch hier wurden aus 0.24 g 5 ccm Wasserstoff (mit 40% CO) erhalten.

Will man die geschilderte Reaktion nur qualitativ ausführen, z. B. als Vorlesungsversuch, so bringt man das Palladiumschwarz (ca. 0.3–0.5 g) unter Ausschluß von Luft in ein von Stickstoff durchströmtes, umgebogenes Kugelrohr, wie es zum Abschluß von Kippschen Apparaten gebraucht wird. Der obere Trichter ist abgesprengt; hier ist die Verbindung mit dem Kohlenoxyd-Generator. Das untere Ende sitzt auf einer mit Barytwasser gefüllten Saugflasche. Das Kohlenoxyd wird durch 50-proz. Kalilauge und dann durch Wasser geleitet. Beim Eintritt des Gases erwärmt sich das Palladium⁴⁾, und alsbald beginnt die Trübung des Barytwassers; nach wenigen Minuten hat sich ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat gebildet. Ersetzt man jetzt das carbonathaltige Barytwasser durch frisches klares, so bemerkt

¹⁾ Das Präparat enthält pro Gramm 1.8 ccm Wasserstoff.

²⁾ Z. a. Ch. **16**, 50. ³⁾ Vgl. dazu B. **45**, 490 [1912].

⁴⁾ Aus der Summe der Reaktionswärme $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CO}_2\text{H}_2) \rightarrow (\text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10\,000 \text{ cal}$ und der Bildungswärme des Palladiumwasserstoffs.

man, daß fortan die Trübung nur langsam wieder eintritt. Das Schwarz ist mit Wasserstoff beladen und hat dadurch stark an Aktivität verloren. Nimmt man jetzt durch Einleiten von Luft (durch ein schon vor dem Versuche eingeschaltetes Dreiwegrohr) den Wasserstoff weg, so stellt sich die katalytische Wirkung sofort wieder her, und man kann nun längere Zeit dichte Wolken von Bariumcarbonat in der Vorlage erzeugen. Infolge der Wärmetönung aus der Knallgas-Verbrennung nimmt der Katalysator eine Temperatur von 40–50° an. Der Versuch verläuft analog, nur etwas langsamer, wenn man das Palladiumschwarz in Wasser suspendiert. Dabei bietet das Kugelrohr den Vorteil, daß beim Heben und Senken immer neue Teile des Schwarzes mit dem Gas in Berührung kommen; man hat so einen gewissen Ersatz für die Schüttelmaschine.

Streut man in ein Reagensglas, das mit feuchtem Kohlenoxyd und Luft gefüllt ist, Palladiumschwarz, in feinem Regen ein so äußert sich der katalysierte Vorgang in hübschem, lebhaftem Funkensprühen.

Ameisensäure aus Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Es ist schon seit langem bekannt, daß die zweite Stufe der im Vorbergehenden behandelten Reaktion, die Spaltung der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff, durch fein verteilte Platinmetalle außerordentlich beschleunigt wird. St. Claire-Deville und Debray¹⁾ haben die Reaktion mit Rhodium- und Iridiummohr zuerst beobachtet. Irrtümlicherweise geben sie an, daß Platinmohr unwirksam sei. Vielleicht war ihr Präparat geglüht worden, denn dadurch werden, wie ich fand, sehr wirksame Palladiumpräparate völlig passiviert. Für das Palladiumschwarz ist die gleiche dehydrierende Wirkung kürzlich von Zelinsky²⁾ angegeben worden. Von allen Dehydrierungen, die ich bis jetzt untersucht habe, unterscheidet sich die vorliegende dadurch, daß die katalytische Kraft des Palladiums über seine Wasserstoff-Kapazität hinausgeht, daß sich also freier Wasserstoff entwickelt. So konnten mit 0.32 g Palladiumschwarz aus 2 ccm einer 20-proz. Ameisensäure-Lösung in wenigen Minuten 30 ccm reinen Wasserstoffs (analysiert) aufgefangen werden. Dann aber geht die katalytische Wirkung sehr rasch zurück, und nach 3 Tagen enthält die über dem Metall stehende Lösung noch bedeutende Mengen der Säure.

Es wurde oben vermutet, daß der Nachweis der Ameisensäure bei der Katalyse von Kohlenoxyd und Wasser dem Umstand zu verdanken sei, daß die Dehydrierung an ein Gleichgewicht gebunden sei, und zwar nahm ich dies deshalb an, weil sich Kohlendioxyd durch Wasserstoff (und Palladium), wenn auch sehr langsam, zu Ameisen-

¹⁾ B. 7, 1038 [1874].

²⁾ B. 44, 2309 [1911].

säure reduzieren läßt. Bei diesen Versuchen, bei denen mich Hr. Dr. Ernst Waser mit Eifer und Geschick unterstützt hat, wurde eine kolloidale Palladiumlösung mit den beiden Gasen, die in Azotometern mit der Flasche in Verbindung standen, jeweils 20 Stunden lang geschüttelt und die in sehr geringer Menge entstandene Ameisensäure wie oben isoliert und nachgewiesen. Bei einem letzten Versuch wurden etwa 0.5 g Palladiumschwarz in 20 ccm Wasser mit Wasserstoff gesättigt, dann Flüssigkeit und Gasraum mit Kohlensäure erfüllt und in Verbindung mit der Wasserstoffbombe bei 1 1/2 Atm. Überdruck 8 Stunden lang geschüttelt. Hierbei wurde etwas mehr Ameisensäure gewonnen, aber immerhin nur eine Menge, die einige Milligramm nicht überstieg.

Die vollständige Umkehrung der Wassergas-Reaktion, also die Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser, scheint das Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu katalysieren. Jedoch ist zu erwähnen, daß Sabatier und Mailhe¹⁾ im Titanoxyd eine Substanz gefunden haben, die bei 250—300° Ameisensäure in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ spaltet, und daß nach denselben Autoren Thoronyd die amphotere Katalyse $\text{CO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ unter ähnlichen Bedingungen zu leisten vermag.

91. Heinrich Wieland: Über die katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Die vorstehend beschriebenen Wahrnehmungen veranlaßten mich, die Katalyse von Schwefeldioxyd und Wasser, d. h. von Schwefligsäurehydrat, vom gleichen Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Leitet man über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff feuchtes Schwefeldioxyd, so findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sofortige Reaktion statt. Nachdem hierauf alles Schwefeldioxyd durch Kohlensäure ausgetrieben ist, findet man nach dem Aufnehmen in Wasser im Palladium eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure. Da die Reaktion ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist, kann die Schwefelsäure nur

¹⁾ Cr. r. **152**, 1212 [1911].

durch Dehydrierung der schwefligen Säure nach der Gleichung:



entstanden sein. Der zu erwartende Wasserstoff wurde allerdings nicht gefunden; statt seiner enthielt das Palladium aber Schwefel, der ohne allen Zweifel durch die Reduktionswirkung des Palladiumwasserstoffs auf Schwefeldioxyd entstanden ist:



Das Eintreten dieser zweiten Reaktion habe ich eigens festgestellt, indem ich wäßrige schweflige Säure mit festem Palladiumwasserstoff schüttelte und dann das Metall mit Schwefelkohlenstoff auszog. Die Dehydrierung der schwefligen Säure durch Palladiumschwarz geht auch in verdünnter wäßriger Lösung vor sich.

Durch den entstehenden Schwefel, der sich mit dem Palladium verbindet, wird der Katalysator bald unwirksam. Es werden daher unter den hier angewandten Bedingungen nur geringe Mengen von SO_2 umgesetzt. Hier seien zwei Versuche mit frisch dargestelltem Schwarz (9 ccm H_2 pro g enthaltend) angeführt:

1. 0.3 g Pd-Schwarz, noch feucht, 1 Stunde lang mit SO_2 in Berührung. Überschuß an SO_2 durch Kohlensäure entfernt. Mit 50 ccm Wasser gewaschen. Die gelbe Lösung enthielt Palladiumsulfat; durch Hydrazin wurden 0.01 g Palladium daraus gefällt. Mit BaCl_2 fielen 0.048 g BaSO_4 aus, entsprechend **0.020 g H_2SO_4** . Die 0.3 g Pd gaben, in Königswasser gelöst und wie eben behandelt, 0.029 g BaSO_4 , ca. 75 % der theoretischen Menge.

2. ca. 0.3 g Schwarz wurden in 4 ccm Wasser mit SO_2 gesättigt und wie unter 1. behandelt. Aus der Lösung wurden vom Palladium **0.032 g BaSO_4** erhalten.

Bei Verwendung von wasserstofffreiem Schwarz entsteht unter gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Schwefelsäure neben entsprechend weniger Schwefel.

Die als Schwefelsäure-Kontaktprozeß bekannte technische Reaktion der Überführung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid durch Luftsauerstoff unter Anwendung von Platin als Katalysator wird allgemein dahin gedeutet, daß durch das Metall der Sauerstoff aktiviert werde, und daß so die Reaktion:



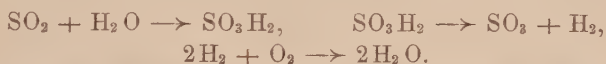
unter Temperaturbedingungen ausführbar sei, bei denen der Zerfall von Schwefelsäureanhydrid noch nicht eintrete. Nun ist bekannt, daß die völlig trocknen Gase durch Platin nicht katalysiert werden¹⁾, daß also, wie bei der Verbrennung des Kohlenoxyds, Wasser bei der Reaktion zugegen sein muß. Nachdem ich

¹⁾ Vergl. dazu Russell und Smith, P. Ch. S. 16, 41 [1900].

gezeigt habe, daß Sauerstoff für die Verwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid an sich nicht notwendig ist, liegt es nahe, auch den Kontaktprozeß nicht als eigentliche Oxydation, sondern als Dehydrierung aufzufassen und die Rolle des Sauerstoffs darin zu sehen, daß er den abgespaltenen Wasserstoff sofort verbrennt und als Wasser, das als zweiter Katalysator — ähnlich der salpetrigen Säure im Bleikammerprozeß — wirkt, dem Schwefeldioxyd immer wieder zuzuführen. Im Sinne dieser Auffassung würde das bisherige Reaktionsschema:



ersetzt durch die folgenden Gleichungen:



Ich bin damit beschäftigt, die Anwendbarkeit dieser Dehydrierungstheorie an einer Reihe anderer Beispiele zu prüfen.

92. Fritz Ullmann und Wassily Minajeff: Über die Einwirkung von Kupfer auf Chlor-anthrachinone.

(18. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers)

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Bei dem Versuch, 1-Chlor-anthrachinon mit Acetessigester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Spuren von Naturkupfer umzusetzen, entstanden Anthrachinon und Kaliumchlorid. Die weitere Untersuchung zeigte, daß der Acetessigester bei der Reaktion keinen Anteil nahm, daß dagegen bei Abwesenheit von Kupfer oder Kupfersalzen keinerlei Umsetzung erfolgte.

Das isomere 2-Chlor-anthrachinon dagegen, blieb bei der gleichen Behandlung völlig unverändert, während aus dem 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon das von Kircher¹⁾, sowie von F. Ullmann und G. Billig²⁾ untersuchte 2.3-Dichlor-anthrachinon entstand.

Im experimentellen Teil³⁾ beschreiben wir die Anwendung dieser Methode zur Gewinnung von 1-Methyl-anthrachinon aus dem

¹⁾ A. 238, 348 [1887]. ²⁾ A. 381, 27 [1911].

³⁾ Bis jetzt ist es uns nicht möglich, den Reaktionsvorgang an Hand einer Gleichung zu erläutern; Hr. Chakravarti ist aber noch mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

nach der Methode von G. Heller und K. Schülke¹⁾ sehr leicht herstellbaren 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon.

Läßt man aber im Gegensatz zu dieser Methode äquimolekulare Mengen Naturkupfer bei Abwesenheit von Kaliumacetat auf 1-Chlor-anthrachinone einwirken, so bilden sich die entsprechenden Anthrachinone nur in geringer Menge, während als Hauptprodukt 1.1'-Dianthrachinonyl in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Das 2-Chloranthrachinon tritt unter den gleichen Bedingungen auch hier nicht in Reaktion, unterscheidet sich also scharf vom 2-Jod-anthrachinon, das R. Scholl und K. Holdermann²⁾ mit Naturkupfer in 2.2'-Dianthrachinonyl überführen konnten.

Experimenteller Teil.



2.6 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon, 1.2 g Kaliumacetat, 0.07 g Naturkupfer C und 10 ccm Nitrobenzol wurden in einem mit kurzem Kühlrohr versehenen Kolben rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Masse färbte sich alsbald braun, Essigsäure entwich durch das Steigrohr, und nach Ablauf einer Stunde wurde das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen. Der dunkelgefärbte krystallinische Rückstand wurde mit Essigsäure ausgekocht, das braune Filtrat mit ca. 0.5 g Chromsäure versetzt und auf 40 ccm eingedampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich das 1-Methylanthrachinon in gelben, bei 170—171° schmelzenden Nadeln aus (1.75 g, d. s. 77.7% der Theorie), und aus der Mutterlauge konnten noch 0.1 g gewonnen werden, die nach dem Behandeln mit Ammoniak schon bei 160—162° schmolzen.

Die nach dieser Methode gewonnene Hauptmenge ist direkt rein. Ihr Schmelzpunkt steigt nach dem Umlösen aus Eisessig-Alkohol nur auf 171—172°. Zu den von O. Fischer und Sapper³⁾ angegebenen Eigenschaften möchten wir noch hinzufügen, daß die Substanz in Äther schwer und in Eisessig leicht löslich ist.

0.1333 g Sbst.: 0.3956 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂ (222). Ber. C 81.08, H 4.50.
Gef. » 80.94, » 4.66.

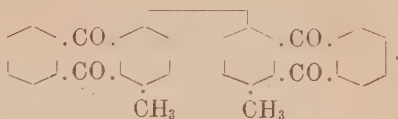
Der nach dem Behandeln des rohen Methylanthrachinons mit Eisessig hinterbleibende braune Rückstand wog nach dem Auskochen

¹⁾ B. 41, 4635 [1908]. ²⁾ B. 44, 1089 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 83, 204 [1911].

mit verdünnter Salpetersäure 0.2 g. Beim Verreiben mit Pyridin ging ein Teil mit brauner Farbe leicht in Lösung, während 0.06 g Dimethyl-dianthrachinonyl zurückblieben.

1.4'-Dimethyl-
1.1'-dianthrachinonyl,



2.6 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon, 1.2 g Naturkupfer C und 6 ccm wasserfreies Nitrobenzol, wurden während 2 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das gebildete Dimethyl-dianthrachinonyl in braungelben, glänzenden Nadelchen aus, die nach dem Verdünnen der braunen Masse mit Benzol abgesaugt, mit Benzol gewaschen und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wurden. Es hinterblieben 1.55 g, d. s. 70 % der Theorie. Aus der Lauge konnten 0.75 g α -Methyl-anthrachinon isoliert werden, das noch eine gewisse Menge Ausgangsmaterial enthielt. Das Rohprodukt schmolz bei 384° und nach dem Umlösen aus siedendem Pyridin bei $385 - 386^{\circ}$. Die Substanz krystallisiert in kleinen, rhombischen Tafeln von gelber Farbe. Sie ist in Alkohol, Eisessig und Benzol unlöslich, wird in der Siedehitze leicht vom Nitrobenzol und schwer von Pyridin aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird orange gefärbt. auf Zusatz von Naturkupfer färbt sich die Flüssigkeit schön violett, wobei nach der von R. Scholl und J. Mansfeld¹⁾ aufgefundenen schönen Reaktion Dimethyl-helianthron entsteht.

0.1405 g Sbst.: 0.4194 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (442). Ber. C 81.45, H 4.07.

Gef. » 81.41, » 4.48.

1.1'-Dianthrachinonyl.

Diese Substanz wurde von R. Scholl und J. Mansfeld²⁾ aus 1-Jod-anthrachinon und Kupfer hergestellt¹⁾, wobei die Ausbeute 20 % betrug. Bei Verwendung des leicht zugänglichen α -Chlor-anthrachinons³⁾ dagegen wurden Ausbeuten von 77 % der Theorie erzielt. Diese Herstellungsweise dürfte wohl für die Gewinnung dieser Verbindung die geeignetste sein.

4.8 g α -Chlor-anthrachinon wurden mit 12 ccm Nitrobenzol erwärmt, durch Aufkochen Spuren von Feuchtigkeit entfernt, 2.6 g Naturkupfer hinzugefügt und rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach kurzer

¹⁾ B. 43, 1734 [1910].

²⁾ B. 43, 1739 [1910].

³⁾ A. 381, 3 [1911].

Zeit begann das gebildete Dianthrachinonyl sich in gelben, kleinen Prismen auszuschcheiden, und nach Ablauf von 3 Stunden wurde die Masse mit Benzol verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das so gewonnene Produkt (3.12 g, das sind 75% der Theorie) ist völlig rein und gab folgende Zahlen:

0.1542 g Sbst.: 0.4577 g CO_2 , 0.0507 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (414). Ber. C 81.16, H 3.38.

Gef. » 80.95, » 3.65.

Eine etwas höhere Ausbeute wurde erzielt, als die beiden Komponenten ohne Nitrobenzol auf $290-300^\circ$ während einer Stunde unter Rühren erhitzt wurden; die Schmelze wurde erst mit Toluol, dann mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und der braune Rückstand (3.46 g) mit wenig Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, wodurch er grobkristallinisch und hellgelb wurde. Es hinterblieben 3.2 g, das sind 77 % der Theorie an reinem Dianthrachinonyl, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Auf dem Maquenneschen Block schmilzt das Produkt bei 435° unkor. ¹⁾).

¹⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung von R. Scholl schmilzt die von ihm seinerzeit hergestellte Substanz bei $426-427^\circ$ korr. und nicht bei 340° , wie früher angegeben. Unser Dianthrachinonyl zeigte, im gleichen Bade beobachtet, einen um 3° höheren Schmelzpunkt.

Sitzung vom 11. März 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung macht der Vorsitzende folgende Mitteilungen:

Aus Stuttgart geht uns die Nachricht zu, daß ein langjähriges Mitglied unserer Gesellschaft, Hr. Kommerzienrat Dr.-ing. hon. caus.

SIGMUND VISCHER,

dasselbst am 21. Februar d. J. verschieden ist.

Nach Absolvierung der Technischen Hochschule zu Stuttgart trat Vischer 1871 als Chemiker in die Farbenfabrik von H. Siegle in Stuttgart und von dort 1873 in gleicher Eigenschaft in die Badische Anilin- und Sodafabrik ein. Um diese Fabrik hat sich der Verstorbene als Betriebsleiter und Abteilungsvorstand, von 1895 ab auch als Vorstandsmitglied der Fabrik durch seine gediegenen Kenntnisse, seine Tatkraft und Umsicht, wie durch sein Organisationstalent während vieler Jahrzehnte dauernd wichtige und hervorragende Verdienste erworben, bis ihn zunehmende Kränklichkeit 1910 zwang, aus seiner Stellung zu scheiden. Er ist im Alter von 64 Jahren gestorben.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren des Verstorbenen von den Sitzen.

Zu berichten habe ich, daß Sonnabend, den 9. d. M. in Frankfurt a. M. eine größere Feier anlässlich des goldenen Doktorjubiläums Carl Gräbes stattfand, bei der die Deutsche Chemische Gesellschaft durch ihren Präsidenten vertreten war.

Am 2. d. M. veranstaltete der Vorstand zum 70. Geburtstage des derzeitigen Vorsitzenden ein Festessen im »Kaiserhof«. Ein an den Vizepräsidenten, Hrn. W. Will, gerichtetes Schreiben, in welchem der Gefeierte für die ihm überreichte Adresse (vergl. B. 45, S. 535—536) und die bereitete Festfreude seinen Dank ausspricht, hat folgenden Wortlaut:

An den

Vizepräsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft,

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. W. Will.

Hochgeehrter Herr Kollege!

»Für die Ehrungen, welche der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft mir zu meinem 70. Geburtstage in Gestalt einer

künstlerisch ausgestatteten Adresse und eines herrlich verlaufenen Festmahls hat zuteil werden lassen, bitte ich Sie, dem verehrten Vorstand meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen. Es ist mir stets eine stolze Freude gewesen, dem Vorstand seit Neujahr 1870 bis jetzt ununterbrochen haben angehören und so meine schwachen Kräfte in den Dienst der Gesellschaft haben stellen zu dürfen. Verdankt doch eben dieser Gesellschaft von ihrer Begründung an die Chemie einen ganz gewaltigen Aufschwung, für den ihr alle, wissenschaftliche wie technische, Chemiker zu hohem Dank verpflichtet sind. Unendlich höheren und unauslöschlichen Dank schulden ihr aber diejenigen, welche, wie ich, das Glück hatten, ihr so lange in unmittelbarer Nähe anzugehören, immer neue Anregungen aus ihr zu schöpfen, und durch sie mit den führenden Männern unserer Wissenschaft und der chemischen Technik in Verkehr und darüber hinaus in enge Freundschaftsverhältnisse zu treten.

Möge auch in diesem, wie im rein wissenschaftlichen Sinne die Deutsche Chemische Gesellschaft noch durch viele Generationen ihren Mitgliedern ebenso wert und teuer bleiben, wie den früheren Geschlechtern.

Hochachtungsvoll

C. Liebermann.

Die »Dänische Chemische Gesellschaft« — genannt »Kemisk Forenings Kjöbenhavn« — ist in die »Internationale Association der Chemischen Gesellschaften«¹⁾ aufgenommen worden.

Von den Delegierten der »Chemical Society London« (vergl. B. 44, S. 1191) hat Hr. Meldola sein Amt niedergelegt. An seiner Stelle ist Hr. Arthur W. Crossley (London) in den Conseil delegiert worden.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Kantor, Wolf, Berlin;	Eble, K., Tübingen;
Semenzow, A., Kiew;	Schrötter, Rob. Freiherr v.,
Schübel, Dr. K., Würzburg;	Würzburg;
Tonkin, Ronald, Würzburg;	Schmid, H., Tübingen;
Durrwanger, R., München;	Panizzon, G., Legnano, Italien;
Ensgraber, Fr., Tübingen;	Szydłowsky, H., Charlottenburg;
Herz, A., Tübingen;	Goldenberg, H., Charlottenburg.

¹⁾ Vergl. B. 44, 1191, 1199, 1464, 1981, 2973, 3573 [1911]; 45, 173 184 [1912].

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Hoyer mann, Dr., Berlin, Luisenstr. 10 (durch A. Binz und G. Schröter);

Odén, Lic. Phil. S., Upsala (Schweden), Vasagatan 1 B (durch R. Pschorr und F. Sachs);

Collett, Dr.-Ing. Emil, Kristiania, Sommersgatan 13 (durch H. Goldschmidt und H. Jost);

Lobry de Bruyn, A. F. H., Amsterdam, Weteringnhous 80, (durch A. F. Holleman und T. v. d. Linden);

Feist, Privatdoz. Dr. Carl, Gießen, Bismarckstr. 46 (durch A. Naumann und E. Besöke);

Heermann, Prof. Dr., Gr.-Lichterfelde, Margaretenstr. 36 (durch D. Holde und W. Hinrichsen).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Pollitzer, F., Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Bd. XVII, Heft 10—12. Stuttgart 1912.
2092. Stephenson, H. H., Who's Who in Science (International) 1912. London 1912.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. S. Gabriel: Reduktion von Acylderivaten des o-Nitrobenzylamins. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis der Aminomercaptane. — Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Bannow.

Mitteilungen für die Generalversammlung am 22. April 1912.

I. Geschäftsbericht des Vorstandes über das Jahr 1911.

Der Mitgliederbestand des Jahres 1911 im Vergleich zu demjenigen der vorhergehenden 3 Jahre ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	1908 (am 1. 1. 1909)	1909 (am 1. 1. 1910)	1910 (am 1. 1. 1911)	1911 (am 1. 1. 1912)
Ehrenmitglieder	14	13	15	14
Ordentliche Mitglieder.	2973	2918	2871	2968
Außerordentliche Mitglieder . . .	249	265	251	370
	3236 ¹⁾	3196 ¹⁾	3137 ¹⁾	3352

Die Mitgliederzahl hat sich danach ganz bedeutend — gegen das Vorjahr um über 200 — erhöht. Dieser erfreuliche Erfolg ist zum erheblichen Teil der in Angriff genommenen besonderen Werbetätigkeit zu danken. Es werden in bestimmten Zwischenräumen an die Direktionen von Hochschul-Laboratorien und Fabriken Aufforderungen um Zuführung von Mitgliedern gerichtet. Auch die von der Schatzmeisterei im verflossenen Jahre eingeführte Einziehung der bis zum IV. Quartal nicht eingegangenen Mitgliederbeiträge durch Postnachnahme hat sich als erfolgreich erwiesen. Die in den neuen Statuten getroffene Bestimmung, nach welcher früheren ordentlichen Mitgliedern der direkte Wiedereintritt ermöglicht wird, hat der Gesellschaft ebenfalls eine Reihe von Mitgliedern zugeführt.

Soweit der Geschäftsstelle Mitteilungen zugegangen sind, stellt sich die Totenliste des Jahres 1911 wie folgt:

¹⁾ Die Mitgliederzahlen für 1908, 1909, 1910 stimmen mit den in den damaligen Generalversammlungen mitgeteilten Zahlen nicht überein, weil früher der Mitgliederbestand mit dem Tage der Generalversammlung (Mitte Dezember) abgeschlossen wurde. Aus diesem Grunde wurden bis 1910 die wegen Nicht-einzahlung des Mitgliederbeitrages statutengemäß am 1. Januar zu streichenden Mitglieder noch mitgezählt.

Bemmelen, Prof. Dr. J. M. van, Leiden,
 Brühl, Prof. Dr. J., Heidelberg,
 Brunck, Geh. Komm.-Rat Dr. H. von, Ludwigshafen,
 Ebert, Dr. R., Zürich,
 Engelhorn, Dr. F., Mannheim,
 Hilkenkamp, Dr. L., Osnabrück,
 Hoff, Geh. Rat Prof. Dr. J. H. van't, Steglitz,
 Holtz, Komm.-Rat Dr. J. F., Charlottenburg,
 Jacobsen, Dr. E., Charlottenburg,
 Jaffé, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. M., Königsberg,
 Jahn, Privatdoz. Dr. St., Charlottenburg,
 Kinnicutt, Dr. L. P., Worcester,
 Knorre, Prof. Dr. G. von, Gr. Lichterfelde,
 Ladenburg, Geh. Rat Prof. A., Breslau,
 Loon, Dr. J. P. van, Groningen,
 Maass, Verlagsbuchhändler E., Hamburg,
 Meusel, Dr. E., Liegnitz,
 Pinner, Dr. E. L., Charlottenburg,
 Polstorff, Prof. Dr. K., Göttingen,
 Raab, Dr. A., Frankfurt a. M.,
 Remy, Dr. A., Coblenz,
 Sachse, Geh. Rat Dr. U., Treptow (Rega),
 Schrötter, Prof. Dr. H., Graz,
 Schucht, Direktor L., Vienenburg,
 Spring, Prof. Dr. W., Lüttich,
 Wunder, Dr. J., Neunkirchen.

In dieser Totenliste finden sich Namen, die für unsere Gesellschaft besonders schmerzliche Verluste bedeuten. Es sind darunter 3 Ehrenmitglieder, van Bemmelen, van't Hoff und Spring, der frühere Vizepräsident Ladenburg und der langjährige Schatzmeister der Gesellschaft J. F. Holtz, der wenige Monate vor seinem Tode sein Amt niedergelegt hatte.

Abgesehen von dem Wechsel in der Person des Schatzmeisters, welches Amt seit Ende 1910 Hr. F. Oppenheim innehat, sind im letzten Jahre bedeutende Organisationsänderungen in der Verwaltung der Gesellschaft eingetreten.

Hr. P. Jacobson hat mit dem 1. Oktober 1911 sein Amt als Generalsekretär und Redakteur der »Berichte« aufgegeben, um von da ab als »Wissenschaftlicher Leiter der Abteilung für chemische Sammeliteratur« für die Gesellschaft zu wirken. An seiner Stelle haben im Ehrenamt Hr. B. Lepsius das Generalsekretariat und Hr. R. Pschorr die Redaktion der »Berichte« übernommen.

Über die Arbeiten der Redaktionen wird in Nachfolgendem berichtet:

Der Umfang der »Berichte«-Hefte hat ausschließlich der Schlußhefte betragen:

in den Jahren	1908	1909	1910	1911
Redaktioneller Teil . .	4504	4940	3643	3756 ¹⁾ Seiten
				3512 (ohne Nekrologe)

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1908	1909	1910	1911
700	717	559	500

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre:

1908	1909	1910	1911
6.4	6.8	6.5	7.0 Seiten.

In dem Zeitraum vom 15. Dezember 1910 bis inkl. 31. Dezember 1911 sind von den 579 bei der Redaktion eingelaufenen Abhandlungen der Publikationskommission

103 Abhandlungen

übersandt worden, darunter 24 von Nichtmitgliedern der Gesellschaft.

Der Umfang der »Berichte« ist gegen das Vorjahr noch um etwa 8 Bogen zurückgegangen und hat daher die Finanzlage der Gesellschaft im Gegensatz zu früheren Jahren nur günstig beeinflußt.

Die »Vereinigten Redaktionen« haben beschlossen, den »Gemeinsamen Aufruf an die Autoren« (vergl. B. 43, 3622) mit der Jahreswende nochmals zu veröffentlichen. Die Herren Autoren werden auch an dieser Stelle auf den Inhalt dieses Aufrufs hingewiesen.

Schließlich seien noch die mit Beginn des neuen Jahrgangs in der äußeren Ausstattung der »Berichte« vorgenommenen Änderungen erwähnt (vergl. B. 44, 3403 [1911]).

Wie oben mitgeteilt wurde, sind die Redaktionen des »Chemischen Zentralblatts«, des Beilsteinschen Handbuchs und die Registrierabteilung zu einer Abteilung für chemische Sammel-literatur vereinigt worden. Der wissenschaftliche Leiter dieser Abteilung, Hr. P. Jacobson, berichtet über deren Arbeiten und die damit zusammenhängenden Geschehnisse wie folgt:

»Beim »Chemischen Zentralblatt« war im letzten Jahre eine nicht unbedeutende Abnahme in der Zahl der zur Berichterstattung gelangenden Abhandlungen und Patente und dementsprechend im Gesamtumfang der Referate zu verzeichnen. Aus der folgenden Zusammenstellung wird dieses ersichtlich«:

¹⁾ Hiervon entfallen auf die 7 in den »Berichte«-Heften bereits abgedruckten Nekrologe 244 Seiten, so daß der redaktionelle Teil 3512 Seiten umfaßt.

	Anzahl der Referate in 1911, I u. II	Umfang der Referate in Seiten, 1911, I u. II
Apparate	307	82.7
Allgemeine und physikalische Chemie	1086	405.6
Anorganische Chemie	755	348.6
Organische Chemie	1781	1355.6
Physiologische Chemie	1088	386.4
Gärungschemie und Bakteriologie	147	56.4
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	323	114.2
Medizinische Chemie	96	31.8
Pharmazeutische Chemie	121	26.7
Agrikulturchemie	153	57.1
Mineralogische und geologische Chemie	363	112.5
Analytische Chemie	1152	407.8
Technische Chemie	713	199.4
Patente	1130	262.1
Bibliographie	457	29.1
Summe	9672	3876 Seiten = 242 $\frac{1}{4}$ Bog.

	1908	1909	1910	1911
Anzahl der Referate	9894	10165	10587	9672
Seitenzahl	4268	4250	4112	3876

»Aus diesem für die Gestaltung des Budgets günstigen Ergebnis darf indes kaum auf eine dauernde Verminderung des Referiermaterials geschlossen werden. Vielmehr muß nach den Erfahrungen an den ersten Nummern des neuen Jahrgangs wieder auf ein Anwachsen gerechnet werden. Die Redaktion bleibt nach wie vor bemüht, das Material, das den Herren Referenten überwiesen wird, aufs strengste bezüglich seiner Eignung für den Leserkreis des Zentralblatts zu sichten und die Referenten zu knappster Fassung anzuhalten.«

»Verhandlungen, welche mit dem Verein Deutscher Chemiker stattgefunden haben, um zwecks Vermeidung von doppelter Referierarbeit eine Vereinbarung zwischen den Redaktionen des »Chemischen Zentralblatts« und der »Zeitschrift für angewandte Chemie« herbeizuführen, haben zu einem praktischen Ergebnis nicht geführt.«

»Mit dem Jahrgang 1911 schließt wieder eine fünfjährige Periode des Zeitraums ab, in welchem das Blatt unter der Leitung der Deutschen Chemischen Gesellschaft steht. Die Redaktion hat daher wiederum, wie schon in den Jahren 1901 und 1906, der letzten Nummer eine Zeittafel über die Literatur dieser die Jahre 1907—1911 umfassenden Periode beigelegt (vergl. C. **1911**, II, 2237). Diese neue Zeittafel kann auch — ebenso wie die früheren — als besonderes Heftchen von der Geschäftsstelle bezogen werden«¹⁾.

»Für die gleiche Periode wird, wie schon im vorigen Jahre angekündigt wurde, ein drittes Generalregister herausgegeben²⁾; die Vorbereitungen für dieses Werk sind soweit gefördert, daß der Druck schon im Januar beginnen kann. Wenn keine Störung eintritt, soll die Ausgabe bereits um die Mitte des Jahres 1912 erfolgen; der Kommissionsverlag des neuen Generalregisters ist wiederum der Firma R. Friedländer & Sohn (Berlin) übertragen worden.«

»Diesem Werke, welches der bequemen Orientierung über den Zentralblatt-Inhalt der letzten fünf Jahre auf Grund der alphabetischen Autoren- und Sach-Registrierung dient, soll etwa ein halbes Jahr später der erste, die Literaturjahre 1910 und 1911 umfassende Band unseres neuen Registrierunternehmens³⁾:

Zweijährige Literaturregister der organischen Chemie.
geordnet nach Richters Formelsystem

folgen, das speziell der organischen Chemie gewidmet ist. Die Registrier-Abteilung, die mit den hierfür erforderlichen Arbeiten beauftragt ist, hat im letzten Jahre die Bearbeitung der Originalliteratur des Jahres 1910 beendet, des Jahres 1911 etwa zur Hälfte durchgeführt und hofft, im dritten Quartal des Jahres 1912 den Druck in Angriff nehmen zu können.«

»Die Beilstein-Redaktion ist im verflossenen Jahre noch fast ausschließlich durch die Arbeiten in Anspruch genommen gewesen, welche der kritischen Durchsicht des älteren Textes und der Umordnung des Materials auf Grund des neuen Systems gewidmet sind⁴⁾. Diese Arbeiten sind jetzt für die drei ersten Bände der dritten Auflage, die drei dazu gehörigen Ergänzungsbände und die dem Text dieser Bände entsprechende Literatur bis Mitte des Jahres 1905 beendet. Nach ihrem Abschluß, der im Jahre 1912 bevorsteht, wird in gleicher Weise die Bearbeitung der neueren Literatur (seit 1905) in Angriff genommen werden.«

¹⁾ Preis der einzelnen Zeittafel 50 Pf.

²⁾ B. **43**, 3626 [1910]. ³⁾ B. **43**, 3626—3627 [1910].

⁴⁾ Vergl. B. **40**, 5028 [1907]; **41**, 4489 [1908]; **42**, 4923 [1909]; **43**, 3626 [1910].

»Daß in Aussicht genommen wird, den Druck der neuen Auflage 1914 zu beginnen, wurde bereits mitgeteilt. Über ihren Verlag wurden im letzten Jahre mit der Firma Wilhelm Engelmann in Leipzig in Ergänzung eines schon 1906 geschlossenen Vertrages weitere Vereinbarungen getroffen.«

»Das Redaktionspersonal wurde durch Anstellung eines dritten Hilfsarbeiters — Hrn. R. Czerny — vergrößert.«

»Das Unternehmen der neuen Beilstein-Auflage hat durch die Bildung der »Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe« eine erhöhte Sicherheit gewonnen. Der Aufruf, welcher zur Bildung dieser Vereinigung geführt hat, wurde in der letzten Generalversammlung mitgeteilt¹⁾. Über den außerordentlichen Erfolg, den er erzielt hat, ist im Laufe des Jahres berichtet worden²⁾. Seitens einer großen Anzahl von Firmen und einzelnen Persönlichkeiten sind für einen fünfjährigen Zeitraum Beiträge gezeichnet, welche pro Jahr die Summe von rund 40000 Mk. erreichen. Die Redaktion entnimmt aus dem werktätigen Interesse, das sich in dieser reichen Beteiligung für das in Vorbereitung befindliche Unternehmen kundgibt, besondere Freude für ihre Arbeiten und möchte nicht versäumen, dem Dank, der namens der Deutschen Chemischen Gesellschaft bereits zum Ausdruck gebracht ist, den übrigen anzureihen.«

»In dem Aufruf zur Bildung der Vereinigung war bereits vorgesehen, daß die von ihr zur Verfügung gestellten Mittel, falls sie die für die Sicherung des Beilstein-Werkes notwendigen Bedürfnisse übersteigen sollten, teilweise zur Unterstützung anderer gemeinnütziger literarisch-chemischer Unternehmungen Verwendung finden könnten. Der Vorstand hat einer in dieser Richtung an ihn ergangenen Aufforderung entsprochen, indem er zur Herausgabe von M. K. Hoffmanns Lexikon der anorganischen Verbindungen für 4 Jahre einen Jahresbeitrag von 3750 Mk. — zusammen also 15000 Mk. — zur Verfügung stellte, nachdem ein ebenso großer Betrag für den gleichen Zweck durch den »Verein Deutscher Chemiker« aus den Kreisen der anorganischen Industrie gesammelt war. Auch die Arbeiten für dieses Werk, das auf Grund einer eigens ausgearbeiteten Formelregistrierung die anorganischen Verbindungen in ähnlicher Weise zusammengestellt enthält, wie das bekannte Richtersche Werk die organischen Verbindungen, werden nunmehr im Hofmannhause ausgeführt³⁾.

¹⁾ Vergl. B. **43**, 3627—3630 [1910].

²⁾ Vergl. B. **44**, 257—258, 377, 1198—1199 [1911].

³⁾ Näheres vergl. B. **44**, 2273—2274 [1911].

Bezüglich der im letzten Jahre ins Leben gerufenen »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« sei Folgendes mitgeteilt: »

Am Schluß des Jahres 1910 gelangte seitens der französischen Schwestergesellschaft an unsere Gesellschaft die Anregung, sich an der Bildung einer Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften¹⁾ zu beteiligen. Daran schlossen sich mündliche Beratungen zwischen Vertretern der chemischen Gesellschaften von Deutschland, England und Frankreich, welche zu Paris am 25. und 26. April 1911 stattfanden, und zu denen unsererseits die HHrn. P. Jacobson, W. Ostwald und H. Wichelhaus delegiert waren. Sie führten zur Begründung der Assoziation, als deren Ziel in dem zur Annahme gelangten Statut bezeichnet wird: ein Band zwischen den chemischen Gesellschaften der Welt zu bilden, zwecks Bearbeitung von Fragen, die ein allgemeines und internationales Interesse für die Chemie bieten. Inzwischen sind der Assoziation eine ganze Reihe weiterer Gesellschaften beigetreten. Ihr Stand im Januar 1912 wird durch die folgende Zusammenstellung wiedergegeben:

- *Deutsche Chemische Gesellschaft,
- *Chemical Society, London,
- *Société Chimique de France,
Société de Chimie-Physique, Paris,
- Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie,
- Niederländische Chemische Vereeniging,
- *Schweizerische Chemische Gesellschaft,
- *American Chemical Society,
- *Russische Chemische Gesellschaft,
- Verein Österreichischer Chemiker,
- Polyteknisk Forenings Kemikergruppe, Kristiania,
- *Società Chimica Italiana.

Die mit * bezeichneten Gesellschaften sind als Vertreter ihrer Länder zur Entsendung von je drei Delegierten in den Conseil berechtigt (vgl. Artikel IV und V des Statuts).

Der Conseil der Assoziation wird zu seiner zweiten Tagung am 11. April 1912 in Berlin zusammentreten. Zum Präsidenten bis zum Ablauf dieser Tagung wurde Hr. W. Ostwald gewählt, als Vizepräsident fungiert Hr. H. Wichelhaus, als Generalsekretär Hr.

¹⁾ Vergl. B. 44, 262, 814—815, 1191, 1199—1200, 1404, 1981, 2973, 3402—3403, 3573 [1911]; 45, 173, 184 [1912].

P. Jacobson. Zur Vorbereitung der Tagung wurden Kommissionen für die Fragen der anorganisch-chemischen Nomenklatur, der organisch-chemischen Nomenklatur und der Bezeichnung physikalischer Konstanten gebildet.

Auf Grund der im Laufe des Jahres 1910 im Vorstande gepflogenen Beratungen¹⁾ ist der nachstehend abgedruckte Kassenabschluß des Jahres 1911 nach kaufmännischen Grundsätzen aufgestellt worden.

C. Liebermann,
Präsident.

II. Netto-Bilanz nebst Gewinn- und Verlust-Konto der Deutschen Chemischen Gesellschaft per 31. Dezember 1911.

Bei Beurteilung der Aufstellung

»Effektive Kosten p. 1911 für Berichte und Zentralblatt«
ist zu berücksichtigen:

1. Infolge der Verlegung des Geschäftsjahres seit dem letzten Kassenabschluß ist nicht ein Jahr, sondern 13 Monate verfloßen.
2. Bei der früheren Art der Aufstellung sind die zum Abschluß der Jahrgänge gehörigen, noch ausstehenden Ausgaben und Einnahmen nicht berücksichtigt worden, während sie bei der vorliegenden Bilanz p. 31. 12. 1911 schätzungsweise auf Konto-Korrent-Konto-»Debitoren« bzw. -»Kreditoren« in Rechnung gestellt sind.
3. Diejenigen Ausgaben und Einnahmen, welche während des letzten Geschäftsjahres sich noch pro 1910 eingestellt haben, sind in ihrer Differenz auf Kapital-Konto gebucht worden.
4. Vermögenszuwendungen durch Geschenke von Kunstgegenständen und Büchern, sowie durch Austausch sind in der Bilanz nicht berücksichtigt.

¹⁾ Vergl. B. 43, 613—614, 1320—1321 [1910].

Aktiva**Bilan=**

	Eröffnungsbilanz am 1. Dezember 1910				Netto-Bilanz am 31. Dezember 1911			
	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>
An Grundstück-Kto. »Hofmannhaus«	300,000	—			300,000	—		
» Gebäude-Kto.»Hofmannhaus«	376,209	50			374,623	—		
» Einrichtungs-Konto . . .	13,777	—			13,104	30		
» Kunstgegenstände-Konto . .	18,000	—			18,000	—		
» Inventar-Konto (Diverse) . .	791	10			1,948	80		
» Bibliothek-Konto	74,012	55	782,790	15	75,248	22	782,924	32
» Kassa-Konto			10,528	70			45,388	19
» Effekten-Konto			288,132	65			386,797	50
» Effekten-Hinterlegungs-Kto.			3,768	75			3,721	50
» Berichte-Vorräte			13,000	—			13,000	—
» Zentralblatt-Vorräte			11,000	—			11,000	—
» Generalregister-Vorräte . . .			6,000	—			4,048	—
» Beilstein-Ergänzungsbände .			10,000	—			5,800	—
» Zentralblatt - Generalregister III (Vorarbeit)			1,500	—			3,000	—
» Beilstein IV. Aufl. (Vorarbeit)			80,000	—			80,000	—
» Konto-Korrent-Konto			—	—			53,800	—
			1,206,720	25			1,389,479	51

Gewinn- und

am 31

<i>Debet</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>
An Effekten-Konto	3,545	75
» Überschuß	26,073	78
	29,619	53

zen.

Passiva

	Eröffnungsbilanz am 1. Dezember 1910				Netto-Bilanz am 31. Dezember 1911			
	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>		<i>M</i>	<i>—</i>	
Per Vermächtnis Dr. J. F. Holtz			—	—		30,437	50	
» A. W. von Hofmann-Stiftung			46,536	05		48,300	55	
» Dispositions-Fonds			1,919	80		1,732	60	
» Chemische Sammel-literatur-Fonds			13,049	20		44,155	45	
» Beilstein-Fonds			—	—		54,457	40	
» Hypotheken-Konto			90,000	—		90,000	—	
» Effekten-Hinterleg.-Reserve			3,768	75		3,721	50	
» Konto-Korrent-Konto			—	—		42,798	91	
» Kapital-Konto			1,051,446	45		1,047,801	82	
» Gewinn- u. Verlust-Konto .			—	—	Überschuß p. 1911	26,073	78	
			1,206,720	25		1,389,479	51	

Verlust-Konto

Dezember 1911.

Credit

	<i>M</i>	<i>—</i>
Per Berichte-, Verwaltungs- und Bibliotheks-Konto . . .	8,383	31
» Zentralblatt-Konto	10,360	97
» Beilstein-Ergänzungsbände	2,778	25
» Zinsen-Konto	8,097	—
	29,619	53

Effektive Kosten in 1911 für Berichte und Zentralblatt.

	Summe		Zentralblatt		Berichte einschl. allgemeine Verwaltung und Bibliothek
	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>
A. Einnahmen.					
Mitgliederbeiträge	87,905	—			87,905
Abonnement der Mitglieder auf andere Veröffentlichungen der Gesellschaft . .	67,135	60	67,135	60	
Erlös aus Verkäufen älterer Jahrgänge .	4,039	80	2,043	50	1,996
	159,080	40	69,179	10	89,901
B. Ausgaben.					
1. Besoldungen	37,615	50	16,621	50	20,994
2. Referenten-Honorare	17,137	45	17,137	45	
3. Technische Herstellung Berichte und Zentralblatt (abzögl. Buchhandel-Ertrag) .	35,249	—	12,469	—	22,780
4. Porti für deren Versendung	19,173	31	7,445	78	11,727
5. Sonderabdrücke und Abonnement auf Zeitschriften und Patente	4,327	66	3,360	—	967
6. Laboratoriumsbedarf	1,500	—			1,500
7. Laufende Ausgaben des Bureaus und der Redaktion	6,934	42	384	40	6,550
8. Laufende Ausgaben der Schatzmeisterei .	221	61			221
9. Weihnachtsgelder p. 1910 (560) 1911 (505)	1,065	—			1,065
10. Besondere Ausgaben	6,002	09			6,002
11. Unterhaltung des Hofmannshauses . . .	11,110	08	1,400	—	9,710
	140,336	12	58,818	13	81,517

Gewinn-Nachweisung.

	Einnahmen		Ausgaben		Überschuß
	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>
a) Berichte einschließl. allgemeine Verwaltung und Bibliothek	89,901	30	81,517	99	8,383
b) Zentralblatt	69,179	10	58,818	13	10,360
c) Beilstein-Ergänzungsbände:					18,744
Bestand 1. 1. 1910	10,000	—			
Verkäufe p. 1911	6,978	25	Ist Bestand		
Soll Bestand	3,021	75	5,800	—	2,778
d) Zinsgewinn an Effekten					8,097
davon gehen ab:					29,619
Kursverlust an Effekten					3,545
					Nettogewinn
					26,073

Amortisationen:	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S
$\frac{1}{2} \%$ auf Gebäude . . .	2,081	50								
10% » Einrichtung . . .	1,626	05								
1% » Bibliothek . . .	772	53	4,480	08						
Hypothesen-Zinsen:										
$3\frac{1}{2} \%$ von 90,000 M . . .			3,150	—						
Unterhaltungskosten . . .			7,500	—						
			15,130	08						
ab vereinnahmte Mieten			2,220	—	12,910	08				
			Zentralblatt	Berichte einschl. all- gemeine Ver- waltung und Bibliothek			Beilstein IV. Aufl. Konto B			
Zur Verteilung auf . . .			1,400	—	9,710	08	1,800	—	12,910	08

Effektive Kosten des „Chemischen Sammelliteratur-Fonds“.

A. Einnahmen:		M	pf	M	pf	M	pf
Bestand am 1. Jan. 1911				13,049	20		
Leop. Cassella-Stiftung II./III. Rate				40,000	—		
Zinsen p. 1911				894	15	53,943	35
B. Ausgaben:							
Besoldungen	Aktivum }	8,700	—				
Abschreibung auf Inventar		87	90	8,787	90		
Schenkungssteuer	Verlust }			1,000	—	9,787	90
Stand am 31. Dez. 1911						44,155	45

Effektive Kosten des „Beilstein-Fonds“.

A. Einnahmen:		M		s		M		s	
1./II Rate p. 1910 und 1911 der Vereinigung				80,000	—				
Zinsen				1,278	60			81,278	60
3. Ausgaben:									
1. Besoldungen		17,049	—						
2. Referenten-Honorare		3,973	55						
3. Laufende Ausgaben d. Redaktion		110	25						
4. Abschreibung auf Inventar		138	40						
5. Unterhaltung des Hofmann-Hauses		1,800	—	23,071	20				
6. Subventionierung d. Hoffmann-Lexikons	(Verlust)			3,750	—	26,821	20		
Stand am 31. 12. 1911						54,457	40		

III. Vorschläge des Vorstandes für die Vorstands-Ergänzungswahlen.

Als Präsidenten:

W. Will,

als einheimischen Vizepräsidenten:

M. Delbrück,

als auswärtigen Vizepräsidenten:

W. Hempel (Dresden),

als Schriftführer:

A. Bannow,

als stellvertretenden Schriftführer:

R. Pschorr,

als Schatzmeister:

F. Oppenheim,

als einheimische Ausschußmitglieder (3 zu wählen):

K. A. Hofmann, E. Beckmann, F. Haber, O. Diels, H. Thoms,

als auswärtige Ausschußmitglieder (5 zu wählen):

P. Duden (Höchst), L. Gans (Frankfurt a. M.), R. Scholl (Kroisbach-Graz), C. Paal (Erlangen), H. Staudinger (Karlsruhe).

Im Vorstand verbleiben statutengemäß die HHrn.:

W. Nernst und O. Wallach als Vizepräsidenten; F. Mylius als Schriftführer; B. Lepsius als stellvertretender Schriftführer; W. Marckwald als Bibliothekar; M. Delbrück, E. Fischer, C. A. v. Martius, H. Wichelhaus als einheimische Ausschußmitglieder; C. Duisberg, W. Hempel, E. v. Meyer, J. Thiele als auswärtige Ausschußmitglieder.

Mitteilungen.

93. Artur Bygdén:

Über einige neue Silicium-kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieb ich die Darstellung einiger Tetraalkyl-silicane, deren empirische Zusammensetzung sich von $C_4H_{12}Si$ bis $C_8H_{20}Si$ erstreckte. In diesem Aufsatz will ich zuerst einige höhere Homologe derselben Serie mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen, dann ein Derivat der Silicoäthan-Reihe und schließlich einige Silicium-kohlenwasserstoffe, in denen Phenylgruppen enthalten sind, besprechen.

Tetraalkyl-silicane.

Die unten beschriebenen Repräsentanten dieser Körperklasse enthalten drei Äthylgruppen und ein Alkyl mit höherem Kohlenstoffgehalt, die an ein Siliciumatom gebunden sind. Man gewinnt sie in gleicher Weise wie die vorher bekannten Silicium-kohlenwasserstoffe von analoger Konstitution durch Einwirkung von Alkyl-siliciumchloriden auf Äthyl-magnesiumbromid in Ätherlösung. Es war aber hier notwendig, nach dem Zusammenbringen der reagierenden Stoffe, das Lösungsmittel abzudestillieren. Mehrstündiges Sieden genügte nicht zur Vervollständigung der Reaktion, obgleich das Grignardsche Reagens in größerem Überschuß zur Anwendung kam.

Triäthyl-*n*-propyl-silican, $(C_2H_5)_3Si(n-C_3H_7)$. 18 g $n-C_3H_7.SiCl_3^2)$ vom Sdp. 124—125.5°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden langsam unter Kühlung zu einer Lösung von 4.5 Mol. $C_2H_5.MgBr$ (aus 12.5 g Mg bereitet) in 250 ccm Äther gesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade emulgierte sich die grauschwarze Flüssigkeit und Magnesiumsalze schieden sich als Öl aus, das bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach zweistündigem Sieden unter Rückfluß wurde der Äther größtenteils abdestilliert und der Salz-Rückstand durch vorsichtiges Zufügen von Wasser und Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die dabei abgeschiedene ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Diese nahm unter Gelbfärbung einen Teil des Produktes auf. Der unangegriffene Teil betrug 7.3 g und siedete zwi-

¹⁾ B. 44, 2640 [1911]. ²⁾ B. 41, 3390 [1908].

schen 165—175°. Die Hauptfraktion (4.5 g) vom Sdp._{761.4 mm} 172.8—173.2° (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew.₄₀^{15°} = 0.775.

0.1826 g Sbst.: 0.4575 g CO₂, 0.2284 g H₂O.
C₉H₂₂Si. Ber. C 68.2, H 14.0.
Gef. » 68.3, » 13.9.

Der in konzentrierter Schwefelsäure lösliche Teil des Reaktionsproduktes wog 6.7 g und siedete zwischen 160—255°, ist also kein einheitlicher Körper.

Triäthyl-*n*-butyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*n*-C₄H₉). Diese und die zwei folgenden Verbindungen wurden ganz wie die vorige dargestellt.

Aus 25.5 g *n*-C₄H₉.SiCl₃¹⁾ vom Sdp. 145—147.5° und 4.2 Mol. C₂H₅.MgBr, aus 14 g Magnesium bereitet, wurden 14.5 g in konzentrierter Schwefelsäure unlöslicher Flüssigkeit gewonnen. Der Siedepunkt der Hauptfraktion (6.4 g) lag zwischen 190.6—191.6° (korr.) bei 762.2 mm. Spez. Gew.₄₀^{15°} = 0.782.

0.1783 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.2233 g H₂O.
C₁₀H₂₄Si. Ber. C 69.6, H 14.0.
Gef. » 69.6, » 13.9.

Triäthyl-isobutyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*iso*-C₄H₉). Zur Synthese dieses mit dem vorigen isomeren Silicium-kohlenwasserstoffs wurden 29 g *iso*-C₄H₉.SiCl₃²⁾ vom Sdp. 139.5—141.5° mit 4.5 Mol. C₂H₅.MgBr, aus 17 g Magnesium bereitet, in Reaktion gebracht. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Rohproduktes betrug 14.6 g. Die Hauptfraktion, 6.2 g, siedete bei 762.0 mm zwischen 187.0—187.2° (korr.). Spez. Gew.₄₀^{15°} = 0.784.

0.1815 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.2279 g H₂O.
C₁₀H₂₄Si. Ber. C 69.6, H 14.0.
Gef. » 69.6, » 14.0.

Triäthyl-isoamyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*iso*-C₅H₁₁). Das durch Einwirkung von 37.5 g *iso*-C₅H₁₁.SiCl₃³⁾ (Sdp._{17 mm} 56°) auf 4.5 Mol. C₂H₅.MgBr (aus 20 g Mg bereitet) erhaltene Produkt wurde in gewöhnlicher Weise isoliert und siedete zum größten Teil (12.5 g) zwischen 204—206°. Die Analyse der zwischen 204.6—205.6° (korr.) bei 757.3 mm übergangenen Portion (spez. Gew.₄₀^{15°} = 0.785) ergab:

0.1873 g Sbst.: 0.4877 g CO₂, 0.2355 g H₂O.
C₁₁H₂₆Si. Ber. C 70.80, H 14.1.
Gef. » 71.00, » 14.0.

¹⁾ B. 44, 2646 [1911].

²⁾ B. 44, 2647 [1911].

³⁾ B. 41, 3392 [1908].

Hexamethyl-silicoäthan, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Der dem Äthan entsprechende Siliciumwasserstoff Si_2H_6 kann zweckmäßig als Silicoäthan bezeichnet werden. Durch Behandlung von Si_2J_6 mit Zinkäthyl gelangten Friedel und Ladenburg¹⁾ zu einer Verbindung, $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2$, die als ein Derivat des Silicoäthans betrachtet werden kann. Ganz neuerdings ist es Schlenk und Renning²⁾ gelungen, einen aromatischen Silicium-kohlenwasserstoff von analoger Konstitution, $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_2$, darzustellen. Es schien mir von Interesse, die entsprechende Hexamethyl-Verbindung zu erhalten, besonders weil ein analog zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, das Hexamethyl-äthan, von Henry³⁾ beschrieben ist. Die Synthese der gewünschten Verbindung wurde in folgender Weise erzielt.

20 g Si_2Cl_6 (Kahlbaum), mit 80 ccm absolutem Äther vermischt, wurden unter Schütteln und Kühlen mit Eis zu einer Lösung von 6.2 Mol. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$ (aus 11.2 g Mg bereitet) in 250 ccm Äther tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch nahm eine tiefbraune Farbe an, und Magnesiumhalogenätherat setzte sich als ein bald erstarrendes Öl ab. Nach zweitägigem Stehen und vierstündigem Sieden wurden die Magnesiumsalze durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, die gelbliche Ätherschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther unter Benutzung eines Dephlegmators abdestilliert. Beim Schütteln des rotbraunen Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure nahm diese unter Tieftotfärbung und Erwärmung den größten Teil auf. Nur eine kleine Schicht einer farblosen Flüssigkeit blieb unangegriffen. Diese betrug nach der Abtrennung 2.3 g und siedete hauptsächlich zwischen $109-120^\circ$. Eine nochmalige Destillation lieferte als Hauptfraktion 0.9 g vom Sdp._{756.9 mm} $112-114^\circ$ (korr.). Diese Portion erstarrte völlig in dem Kühler, welcher mit Wasser von 10° gespeist wurde. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, lag aber zwischen $12.5-14^\circ$.

0.1541 g Subst.: 0.2785 g CO_2 , 0.1726 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$ Ber. C 49.1, H 12.4.

Gef. » 49.3, » 12.4.

Das Produkt dürfte also die gewünschte Verbindung in ziemlich reinem Zustande darstellen. Eine weitere Reinigung war des geringen Materials wegen nicht möglich.

Trialkyl-phenyl-silicane.

Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung folgender drei Siliciumkohlenwasserstoffe wurde Phenyl-siliciumtrichlorid angewandt. Schon im Jahre 1873 von Ladenburg⁴⁾ durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Siliciumtetrachlorid dargestellt,

¹⁾ A. ch. [5] **19**, 390 [1880].

²⁾ B. **44**, 1178 [1911].

³⁾ C. r. **142**, 1075 [1906].

⁴⁾ A. **173**, 151 [1874].

kann dieser Körper einfacher unter Verwendung von Grignardschem Reagens statt Quecksilberdiphenyl erhalten werden. Zu 1 Mol.-Gew. SiCl_4 , das mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt ist, läßt man allmählich unter Kühlen und Schütteln eine äquimolekulare Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ zutropfen, kocht drei Stunden, gießt die Ätherlösung von den ausgefallenen Magnesiumsalzen ab und extrahiert die letzteren einige Male mit absolutem Äther. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand besteht hauptsächlich aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$, enthält aber höher siedende Nebenprodukte in nicht unbedeutender Menge. Aus 150 g SiCl_4 wurden 83 g Flüssigkeit mit dem Sdp. $197\text{--}202^\circ$ und 37 g vom Sdp. $202\text{--}290^\circ$ gewonnen. Eine Chlorbestimmung des zwischen $200.5\text{--}201.5^\circ$ (korr.) bei 740.4 mm siedenden Teiles ergab:

0.5773 g Sbst.: 1.1660 g AgCl.

Ber. Cl 50.3. Gef. Cl 50.0.

Die Abweichung von dem von Ladenburg (l. c.) angegebenen Sdp. 197° ist also ziemlich groß, sie ist möglicherweise z. T. dadurch zu erklären, daß die letztere Zahl den unkorrigierten Siedepunkt bedeutet.

Trimethyl-phenyl-silican (Trimethylsilicyl-benzol), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$. 67 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ (Sdp. $197\text{--}202^\circ$), mit 50 ccm Äther vermischt, wurden langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 3.3 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$ (aus 26 g Mg bereitet) in 450 ccm Äther zugesetzt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und dreistündigem Sieden wurde der Äther größtenteils abdestilliert und das in gewöhnlicher Weise gewonnene Rohprodukt durch Destillation über Natriummetall rektifiziert. 37.5 g Flüssigkeit siedeten zwischen $171\text{--}172^\circ$ (korr.). Die Hauptfraktion vom Sdp._{759.4 mm} $171.5\text{--}171.7^\circ$ (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew.₄₀¹⁵⁰ = 0.873.

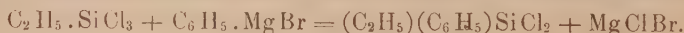
0.1748 g Sbst.: 0.4597 g CO_2 , 0.1459 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Si}$. Ber. C 71.8, H 9.4.

Gef. » 71.7, » 9.3.

Die Verbindung ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem eigentümlichen Geruch.

Dimethyl-äthyl-phenyl-silican, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Bei der Synthese dieses Silicium-kohlenwasserstoffes dürfte es am besten sein, vom Phenyl-äthyl-siliciumdichlorid auszugehen. Dieser Körper wurde von Kipping¹⁾ nach folgender Gleichung dargestellt:



¹⁾ Soc. 91, 215 [1907].

Trotz mehrmaligem Fraktionieren bei gewöhnlichem und vermindertem Druck konnte der genannte Forscher die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande isolieren. Die reinste Fraktion zeigte einen Chlorgehalt, der 0.8% niedriger war, als der berechnete.

In der Hoffnung, einen besseren Weg zu finden, ließ ich ätherische Lösungen von 1.1 Mol.-Gew. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ und 1 Mol.-Gew. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ auf einander einwirken. Aus 47 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ vom Sdp. 196—202° resultierten 35 g Flüssigkeit vom Sdp. 200—235° und daneben ein höher siedender Rückstand. Von der 26 g wiegenden Hauptfraktion (Sdp. 226—233°) wurde der zwischen 228—230° (korr.) übergehende Teil analysiert.

0.4417 g Sbst.: 0.5721 g AgCl.

Ber. Cl 34.6. Gef. Cl 32.0.

Eine nochmalige Destillation erhöhte den Chlorgehalt nur unbedeutend.

0.4367 g Sbst.: 0.5720 g AgCl.

Gef. Cl 32.4.

Dieses Verhältnis stimmt mit dem von Kipping (l. c.) gefundenen überein. Das von ihm erhaltene Produkt enthielt zuerst nur 30.4% Cl, und der Chlorgehalt zeigte bei wiederholtem Fraktionieren nur eine langsame Zunahme von 31.8—32.5—33.3 bis 33.7%. Die von mir benutzte Methode scheint also keine Vorteile vor der Kippingschen zu bieten.

Bei meinem Versuche, Dimethyl-äthyl-phenyl-silican darzustellen, habe ich das nicht ganz reine $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ als Ausgangsmaterial verwendet. 19.5 g vom Sdp. 226—231°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden mit 2.3 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$ in 200 ccm Äther, aus 6 g Magnesium bereitet, zusammengebracht.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt über Natrium destilliert, dabei wurden 7.4 g Flüssigkeit vom Sdp. 197—199° (korr.) als Hauptfraktion erhalten. Das Analysenmaterial wurde aus einer Portion vom Sdp. 197.7 mm 197.6—198.6 (korr.) gewonnen. Spez. Gew. $_{40}^{150} = 0.881$.

0.2071 g Sbst.: 0.5582 g CO_2 , 0.1829 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Si}$. Ber. C 73.0, H 9.8.

Gef. » 73.5, » 9.8.

Nach diesen Zahlen zu urteilen, ist das Produkt nicht ganz rein.

Triäthyl-phenyl-silican, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Diese Verbindung ist schon 1872 von Ladenburg¹⁾ durch Behandlung des $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ mit Zinkäthyl dargestellt worden.

Bei Einwirkung von 30 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ (Sdp. 197—200°) auf 4.2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ (aus 14.5 g Mg bereitet) erhielt ich eine Flüssig-

¹⁾ A. 173, 158 [1872].

keit, die zum größten Teil (17.5 g) zwischen 238—240° (korr.) überdestillierte. Die Hauptfraktion vom Sdp._{763.1 mm} 238.2—238.4° (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew.₄₀¹⁵⁰ = 0.894.

0.2016 g Sbst.: 0.5540 g CO₂, 0.1887 g H₂O.

C₁₂H₂₀Si. Ber. C 74.8, H 10.5.

Gef. » 74.9, » 10.4.

Der Siedepunkt dieses Körpers soll nach Ladenburgs Angabe 230° sein, also 8° niedriger als der von mir gefundene. Nichtsdestoweniger stimmen die Analysenzahlen mit einander und mit den theoretischen Werten ziemlich gut überein.

Trimethyl-benzyl-silican, (CH₃)₃Si(CH₂.C₆H₅). Diese Synthese wurde unter Verwendung von Benzyl-siliciumtrichlorid als Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Darstellung letztgenannter Verbindung geschah in der von Melzer¹⁾ angegebenen Weise durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen von C₆H₅.CH₂.MgCl und SiCl₄. Die Hauptmenge des von mir erhaltenen Produktes siedete zwischen 106.5—107.5° bei 18 mm und zeigte sich, nach einer Chlorbestimmung zu urteilen, als genügend rein.

0.6333 g Sbst.: 1.2028 g AgCl.

Ber. Cl 47.1. Gef. Cl 47.0.

Eine Mischung von 41 g C₇H₇.SiCl₃ und 50 ccm Äther wurde zu einer mit Eiswasser abgekühlten Lösung von 3.3 Mol CH₃.MgBr (aus 14 g Mg bereitet) in 300 ccm Äther langsam zugegeben. Das nach gewöhnlicher Behandlung gewonnene und über Natrium destillierte Reaktionsprodukt ging hauptsächlich (20 g) zwischen 190—192° (korr.) über. Die Hauptfraktion, 11.5 g, siedete konstant bei 191.2—191.4° (korr.) unter 759.5 mm Druck. Spez. Gew.₄₀¹⁵⁰ = 0.872.

0.1733 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.1522 g H₂O.

C₁₀H₁₆Si. Ber. C 73.0, H 9.8.

Gef. » 72.9, » 9.8.

Die Verbindung, welche mit dem oben erwähnten Dimethyl-äthylphenyl-silican isomer ist, bildet eine farblose Flüssigkeit mit einem starken, an Anisöl erinnernden Geruch.

Zu vier von den jetzt beschriebenen Silicium-kohlenwasserstoffen kennt man Gegenstücke unter den Kohlenwasserstoffen. Eine vergleichende Übersicht der Siedepunkte dieser analog konstituierten Verbindungen ist in folgender Tabelle gegeben:

¹⁾ B. 41, 3393 [1908].

Kohlenwasserstoffe	Sdp. bei ca. 760 mm	Sdp. bei ca. 760 mm	Silicium-kohlenwasserstoffe
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	106.0°	113.0°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	168.2°	171.6°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	189.0°	198.0°	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	221.0°	238.3°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Bemerkenswert ist die relativ geringe Siedepunktserhöhung, welche die Substitution des quartären Kohlenstoffatoms im tertiären Butylbenzol durch Si bewirkt, im Vergleich mit der ziemlich großen Siedepunktsdifferenz bei den entsprechenden Triäthyl-Derivaten.

Bei anderer Gelegenheit will ich die Resultate der optischen Untersuchung dieser Verbindungen mitteilen. Auch studiere ich jetzt die Einwirkung verschiedener Reagenzien (Halogene, Schwefelsäure und Salpetersäure) auf $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Hierüber werde ich bald berichten.

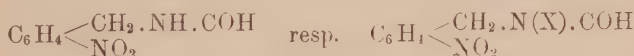
Upsala. Chemisches Universitätslaboratorium, Februar 1912.

94. S. Gabriel: Reduktion von Acylderivaten des *o*-Nitrobenzylamins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingeg. am 5. März 1912; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1912 vom Verf.)

Die Reduktion formylierter Derivate des *o*-Nitrobenzylamins resp. der *o*-Nitrobenzylalkyl(aryl)amine,



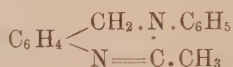
gibt statt der entsprechenden Aminoderivate die um 1 Mol. Wasser ärmeren Dihydro-chinazoline¹⁾,



Unterwirft mandagegen andere Acyl-Verbindungen der genannten Nitrobasen, welche nicht Formyl, sondern z. B. Acetyl oder Benzoyl

¹⁾ C. Paal und M. Busch, B. **22**, 2683 [1889]; C. Paal und Fr. Kruke, B. **23**, 2634 [1890]; **24**, 3049 [1891]; S. Gabriel und R. Jansen, B. **23**, 2807 [1890]; **24**, 3091 [1891].

enthalten, der Reduktion, so kann, wie O. Widman¹⁾ am Beispiel des *o*-Nitrobenzyl-acetanilids, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, gezeigt hat, das zunächst gebildete normale Aminoderivat $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ von der anwesenden Salzsäure in drei verschiedene Produkte verwandelt werden, nämlich zu *o*-Aminobenzylanilin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verseift, resp. zu [*o*-Acetamino-benzyl]-anilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgelagert, resp. zu Methyl-phenyl-dihydrochinazolin,



anhydriert werden.

Im Anschluß hieran war zu prüfen, wie sich solche acylierten *o*-Nitro-benzylamine verhalten, die im Gegensatz zu den bereits untersuchten nicht von einbasischen, sondern von zweibasischen Säuren stammen und statt beider Amidwasserstoffe des *o*-Nitrobenzylamins einen zweiwertigen Acylrest $-\text{CO} \cdot \text{X}^{\text{II}} \cdot \text{CO}-$ enthalten.

Zwei hierher gehörige Verbindungen sind bekannt, das Succinyl- und das Phthalylderivat, welche mit Leichtigkeit aus Succimid- resp. Phthalimidkalium und *o*-Nitrobenzylchlorid bereitet werden können.

Wie die nachstehenden Versuche erkennen lassen, schließen sich diese Säurederivate den Formylverbindungen insofern an, als sie bei der Reduktion statt der entsprechenden Aminokörper die um 1 Mol. Wasser ärmeren Dihydrochinazolin-Derivate ergaben. Diese und einige ihrer Umsetzungen sind im Folgenden beschrieben.

I. Reduktion des *o*-Nitro-benzyl-succinimids, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

o-Nitro-benzyl-succinimid wurde unter Anlehnung an die von Beck²⁾ gegebene Vorschrift durch 12-stündiges Kochen von 5 g Succinimid in 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 1.2 g Natrium in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von 8.5 g *o*-Nitrobenzylchlorid in Blättern vom Schmp. 130° bereitet. Die Ausbeute betrug nur 5 g = 42% der Theorie. Ein Versuch, die Ausbeute dadurch zu steigern, daß man unter Ausschluß von Alkohol trocknes Succinimidkalium innig mit *o*-Nitrobenzylchlorid mischte und 24 Stunden auf 100°³⁾ erhitze, gab kein besseres Resultat.

Die Reduktion des Nitrokörpers läßt sich mit Zink und Salzsäure, wie mit kochender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bezw. Jodphosphonium, sowie mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure vornehmen und liefert im wesentlichen dasselbe Produkt. Am bequemsten erschien schließlich der folgende Weg. Man übergießt 5 g gepulverten

¹⁾ J. pr. [2] 47, 343 [1893].

²⁾ J. pr. [2] 47, 398 [1893].

³⁾ Bei 130° tritt heftige Reaktion unter Verkohlung ein.

Nitrokörper und 15 g krystallisiertes Zinnchlorür mit 20 cem rauchender Salzsäure: beim Durchschütteln tritt lebhaftere Erwärmung und völlige Lösung ein, aus der sich allmählich ein Zinndoppelsalz als farbloses Krystallpulver abscheidet (5.5 g), das man nach einigen Stunden absaugt und aus etwa 15 Tln. kochender 10-proz. Salzsäure in schön ausgebildeten, oktaederähnlichen Krystallen erhält. (Analyse s.u.).

Zur Isolierung der Base und zur Lösung des Zinns verreibt man das Salz mit Schwefelammonium, wobei die Base (2 g) zurückbleibt.

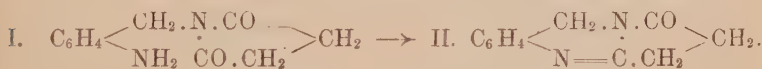
Aus viel kochendem Wasser schießt sie in seidenglänzenden, langen Nadeln an (1.2 g), welche bei 183—184° zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Der Analyse zufolge:

0.1419 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. C 70.98, H 5.38.

Gef. » 70.53, » 5.44,

ist nicht das der Nitroverbindung entsprechende Aminoderivat (I) entstanden, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz, für welche sich ungewungen die Konstitutionsformel II ergibt:



[Oxo-trimethylen]-dihydro-chinazolin.

Die Base ist unzersetzt im Vakuum destillierbar, löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch überschüssige Salzsäure als Chlorhydrat gefällt.

Sie gibt ein reifarbenes Platindoppelsalz in salmiakähnlichen Kryställchen, ein Golddoppelsalz in Blättchen und Nadelchen und ein krystallinisches Chromat. Diese Salze sind schwer löslich. Mit Zinntetrachlorid wird das bereits oben erwähnte Stannidoppelsalz in zugespitzten Blättchen gefällt, dessen Analyse auf die Formel (C₁₁H₁₀N₂O)₂, H₂SnCl₆ hindeutet:

0.2702 g Sbst.: 0.3200 g AgCl.

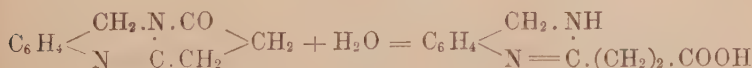
(C₁₁H₁₀N₂O)₂H₂SnCl₆. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 29.27.

Das Jodhydrat, C₁₁H₁₀N₂O, HJ, schießt aus siedendem Alkohol in feinen Nadelchen an:

0.2095 g Sbst.: 0.1558 g AgJ.

C₁₁H₁₁N₂OJ. Ber. J 40.44. Gef. J 40.10.

Die neue Base löst sich beim Erwärmen mit Alkali oder Baryt allmählich auf; da hierbei eine Substanz von gleichzeitig basischen und sauren Eigenschaften entsteht, ist der Vorgang im Sinne der Gleichung:



[Dihydro-chinazolin]-propionsäure

aufzufassen.

Zu ihrer Gewinnung kocht man die Base $C_{11}H_{10}N_2O$ (1.5 g) mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Barytlösung bis zur Lösung; die heiß filtrierte Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem Brei von glänzenden, dünnen, meist vierseitigen Blättchen eines Bariumsalzes, das man absaugt, in heißem Wasser löst und durch Kohlensäure von Baryt befreit. Das Filtrat wird verdunstet, der dabei verbliebene Rückstand in ca. 4 ccm heißem Wasser gelöst; beim Erkalten scheiden sich allmählich rhombische, fast quadratische Täfelchen ab, die sich leicht in Ammoniak wie in Säuren lösen, von etwa 205° ab rötlich werden und bei 221 — 223° unter Aufschäumen zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse deutet mit genügender Annäherung auf obige Dihydrochinazolin-propionsäure:

0.1506 g Sbst.: 0.3538 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64.71, H 5.88.

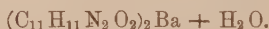
Gef. » 64.07, » 6.04.

Das Chlorhydrat der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_2$, HCl krystallisiert aus heißem, absolutem Alkohol in Schuppen, welche um 200 — 202° zusammensintern und gegen 240° zu einer schwarzen Masse werden.

0.1359 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 14.78.

Das oben erwähnte Bariumsalz hat anscheinend die Formel:



Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

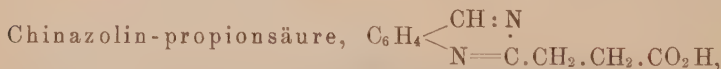
0.3504 g Sbst.: 0.1447 g $BaSO_4$. — 0.6572 g Sbst. verloren bei 140° : 0.0288 g¹⁾.

$(C_{11}H_{11}N_2O_2)_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 24.42, H_2O 3.21.

Gef. » 24.31, » 4.38.

Durch Destillation im Vakuum geht die Säure unter Verlust von Wasser in die Base $C_{11}H_{10}N_2O$ zurück.

In Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution der Säure als Dihydrochinazolin-Derivat steht ihr Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid: wie nämlich das Dihydrochinazolin unter diesen Umständen ein Molekül Wasserstoff abgibt und Chinazolin liefert²⁾, so bildet sich auf gleichem Wege



und zwar wie folgt: 1.5 g Oxotrimethylen-dihydrochinazolin werden in 15 ccm Wasser und 3 ccm 33-prozentiger Kalilauge durch Erhitzen

¹⁾ Dabei partielle Zersetzung; die Substanz wird gelb und löst sich nicht mehr vollständig in heißem Wasser. Damit hängt der zu hohe Wert für Wasser zusammen.

²⁾ S. Gabriel, B. 36, 44 [1903].

auf dem Wasserbade gelöst und dann mit gepulvertem Kaliumferri-
cyanid so lange versetzt, bis dessen Färbung nicht mehr verschwin-
det, wozu etwa 5 g verbraucht werden. Dann verdünnt man auf
etwa 100 ccm mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure; es fällt
ein Krystallpulver (ca. 1.2 g) aus, das man abfiltriert und zur Reini-
gung in Ammoniak löst. Aus der mit etwas Tierkohle geklärten,
heißen Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure die
neue Säure in zarten Nadelchen beim Erkalten ab (0.8 g). Sie ver-
färbt sich von ca. 200° ab und schmilzt bei 215—217° zu einer
dunklen Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

0.1447 g Subst.: 0.3454 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₂. Ber. C 65.34, H 4.95.

Gef. » 65.09, » 4.95.

Die Substanz ist in Alkalien und verdünnter Salzsäure leicht
löslich.

II. Reduktion des [*o*-Nitro-benzyl]-phthalimids.

Während die genannte Nitroverbindung durch Zinn und Salz-
säure allein, offenbar infolge ihrer Unlöslichkeit, nicht angegriffen
wird¹⁾, gelingt eine Reduktion leicht unter Anwendung von Eisessig
als Lösungsmittel.

Man gibt zu einer Auflösung von 10 g *o*-Nitrobenzylphthalimid
in 200 ccm kochendheißem Eisessig allmählich eine Lösung von 30 g
krystallisiertem Zinnchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure; das Ge-
misch schäumt jedesmal auf und färbt sich gelb; nach wenigen Mi-
nuten senkt sich ein Zinndoppelsalz als citronengelbes Krystall-
pulver zu Boden, das man nach einigen Stunden abfiltriert (ca.
10 g).

Zur Isolierung der Base wird das Zinnsalz mit 100 ccm wäß-
rigem Schwefelammonium innig verrieben, die Sulfostannatlösung ab-
filtriert und die auf dem Filter verbliebene, gelbliche, pulverig-krystal-
linische Base (6 g) mit Wasser gewaschen. Sie ist fast völlig zinn-
frei und für die später beschriebenen Umsetzungen genügend rein.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum destilliert und aus siedendem
Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in zarten, gelblichen Nadelchen
vom Schmp. 182—183° anschoß.

Auch diese Substanz ist, wie die Analyse zeigte,

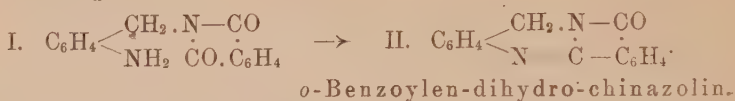
0.1601 g Subst.: 0.4514 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₅H₁₀N₂O. Ber. C 76.76, H 4.27.

Gef. » 76.90, » 4.35,

¹⁾ B. 23, 343 [1890].

nicht die dem angewandten Nitrokörper entsprechende Aminoverbindung (I), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, sondern sie enthält ein Molekül Wasser weniger, wonach sich ungezwungen die Formel II ergibt:



Die Base löst sich in heißer, sehr verdünnter Salzsäure; die Lösung gibt mit überschüssiger Säure eine Fällung des Chlorhydrats.

Das oben erwähnte Stannisalz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2, \text{H}_2\text{SnCl}_6$, citronengelbe, gezahnte Krystalle, ergab bei der Analyse:

0.2201 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.2214 g Sbst.: 0.2389 g Cl.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{SnCl}_6$. Ber. C 44.80, H 2.74, Cl 26.56.

Gef. » 44.61, » 2.87, » 26.68.

Auch diese Base geht gleich der entsprechenden, aus der Succinylverbindung gewonnenen $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (s. S. 715) beim Erwärmen mit Alkali oder Baryt unter Aufnahme von Wasser in eine gleichzeitig saure und basische Substanz über. Man digeriert zu dem Ende das Benzoylenprodukt (0.8 g) mit 7 cem Wasser und 3 cem 33-proz. Kalilauge bis zur Lösung, verdünnt sie auf ca. 30 cem und gibt in der Kälte Salzsäure hinzu, worauf sich in schifförmigen Blättchen resp. Krystalldrusen ein Chlorhydrat abscheidet; dies wird abgesogen, zur Reinigung in verdünntem Ammoniak gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure in schönen, derben Nadeln wieder abgeschieden, die sich von etwa 220° ab allmählich zersetzen:

0.2417 g Sbst.: 0.1183 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl}$. Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.11.

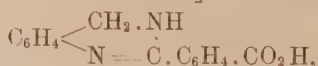
Zur Gewinnung des Bariumsatzes, das anscheinend $2\text{H}_2\text{O}$ enthält, kocht man die Benzoylenverbindung (1 g) mit 10 cem $\frac{1}{2}$ -n. Barytlösung und 60 cem Wasser bis zur Lösung, wonach beim Erkalten aus dem Filtrat seidenglänzende Nadeln ausfallen.

0.2995 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1015 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 20.30. Gef. Ba 19.96.

Die dem vorbeschriebenen Chlorhydrat und Bariumsatz zugrunde liegende Säure ist also offenbar

[Dihydro-chinazolin]-benzoesäure,



die durch Aufspaltung unter Einlagerung von H_2O aus dem Benzoylenkörper hervorgegangen ist. Sie selber ist bisher nicht isoliert worden,

weil sie sehr leicht unter Wasserabgabe in den Benzoylenkörper zurückgeht: Wenn man z. B. die heiße Lösung des Bariumsalzes mit Kohlensäure von Baryt befreit und das Filtrat eindunstet, so verbleibt ein Rückstand, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 182—183° anschießt, sich nicht mehr in Ammoniak löst und aus Benzoylen-dihydro-chinazolin besteht.

1. Die Oxydation der [Dihydro-chinazolin]-benzoesäure

verläuft in erwarteter Weise: Wird eine Lösung der Säure durch Erwärmen von 1 g Benzoylen-dihydro-chinazolin mit 10 ccm Wasser und 3 ccm 33-proz. Kalilauge hergestellt, mit ca. 3 g Ferricyankalium versetzt, auf ca. 50 ccm mit heißem Wasser verdünnt und dann mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich eine krystallinische Fällung (0.9 g) ab. Sie besteht aus



0.1540 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₁₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 72.00, H 4.00.

Gef. » 71.76, » 4.31.

Die Säure krystallisiert aus 5 ccm Eisessig in farblosen, glasglänzenden, flachen Nadeln und Tafeln, schmilzt bei 208—209° zu einer rötlich-gelben Flüssigkeit und löst sich leicht in Ammoniak und Salzsäure. Ihre salzsaure Lösung gibt, mit Kaliumbichromat erwärmt, eine Trübung, die bald krystallinisch-körnig wird.

2. Weitere Reduktion des Benzoylen-dihydro-chinazolins

führt zu einem sauerstofffreien Körper; man kann sie entweder in der Weise vornehmen, daß man das oben beschriebene gelbe Zinn-doppelsalz, (C₁₅H₁₀N₂O)₂, H₂SnCl₆, mit Zinn und Salzsäure erhitzt, oder bequemer, indem man das o-Nitrobenzyl-phthalimid selber der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wie folgt unterwirft.

17 g Nitroverbindung in 340 ccm heißem Eisessig werden mit 70 ccm rauchender Salzsäure und Zinngranalien auf das Wasserbad gestellt; bald beginnt die Abscheidung des gelben Stannidoppelsalzes, das aber nach etwa 1/2-stündigem Erwärmen wieder in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten derselben scheidet sich ein Stannosalz, gelblich-krystallinisch (14 g), aus, das man absaugt, in ca. 400 ccm kochendem Wasser löst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn liefert eingedampft 8 g eines Chlorhydrats. Aus seiner Lösung in 150 ccm Wasser wird durch Kalilauge eine Base (6 g) niedergeschlagen, die man aus ca. 250 ccm 50-proz. Alkohol umkrystallisiert (3.4 g). Nach wiederholtem Umkrystal-

lisieren stellt sie schwachgelbliche rhombische Tafeln dar, die man für die Analyse im Vakuum trocknet, da sie bei 100° nach längerer Zeit rötlich werden. Bei 130° tritt die Rötung schneller auf, bei 155° beginnen sie zu sintern und sind bei 162—164° völlig zu einer tiefroten Flüssigkeit geschmolzen. Der Schmelzpunkt wechselt etwas mit dem Tempo des Erhitzens. Den Analysen zufolge,

0.1647 g Sbst.: 0.4912 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.83, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 81.36, » 5.49, » 12.32,

und angesichts ihrer Entstehung aus dem Benzoylen-dihydrochinazolin, C₁₅H₁₀N₂O, kann man die Base als



bezeichnen.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₂N₂·HCl, scheidet sich aus der Lösung der Base in heißer 10-proz. Salzsäure als Brei zarter Schuppen aus, die langsam von 230° an sich zersetzen.

0.2105 g Sbst.: 0.1192 g AgCl.

C₁₅H₁₂N₂Cl. Ber. Cl 13.84. Gef. Cl 14.01.

Das Chloroplatinat, (C₁₅H₁₂N₂)₂·H₂PtCl₆, fällt selbst aus sehr verdünnter Lösung als rehfarbener, krystallinischer Niederschlag aus.

(C₁₅H₁₂N₂)₂·H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.94. Gef. Pt 22.58.

Im Vakuum ist die Base sublimierbar resp. destillierbar.

Über eine andere Bildungsweise der Base siehe weiter unten (S. 723).

3. Reduktion der [Dihydro-chinazolin]-benzoesäure.

Eine Lösung der genannten Säure wird durch Erwärmen von 1 g Benzoylen-dihydrochinazolin, C₁₅H₁₀N₂O, mit 7 ccm Wasser und 3 ccm 33-proz. Kalilauge hergestellt, nach dem Erkalten mit 20 g 2-proz. Natriumamalgam, nach 1/2 Std. noch mit 10 g Amalgam versetzt. Nach 1 1/2 Stdn. fügt man Wasser zur Auflösung des harzig abgeschiedenen Alkalisalzes und dann allmählich 50-proz. Essigsäure hinzu, worauf sich beim Kochen ein zartes Krystallpulver abscheidet, das man nach einigen Stunden abfiltriert (0.7—0.8 g). Zur Reinigung schlägt man es aus seiner Lösung in überschüssigem verdünntem Ammoniak durch Essigsäure nochmals nieder, wonach es ein fast farbloses, schwach gelbliches Mehl, aus rhomboederähnlichen Kryställchen bestehend, darstellt. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, sintert

es von ca. 137—140° zu einer gelben, undurchsichtigen Masse zusammen, die erst gegen 205—206° völlig schmilzt. Der Analyse zufolge,
 0.1522 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₁₅H₁₄N₂O₂ + H₂O. Ber. C 66.18, H 5.88.

Gef. » 66.06, » 5.92,

ist die Substanz um H₂O + H₂ reicher als die Dihydrochinazolinbenzoesäure, C₁₅H₁₂N₂O₂, mithin als

[Tetrahydro-chinazolin]-benzoesäure,
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O},$$

zu bezeichnen.

Sie löst sich in Salzsäure sowie in fixen Alkalien; ebenso in überschüssigem Ammoniak; aus letzterem fällt sie durch Essigsäure schon partiell aus, wenn die Lösung noch deutlich alkalisch reagiert.

Bei Erhitzen auf 100° verliert die lufttrockne Substanz sehr langsam zwei Mol. Wasser.

0.7054 g Sbst. verloren in ca. 5 Stdn. bei 100° 0.0930 g.

C₁₅H₁₄N₂O₂ + H₂O. Ber. 2H₂O 12.42. Gef. 2H₂O 13.18.

Der nach dem Austreiben des Wassers verbliebene Rückstand löst sich nicht mehr in heißem Wasser, und weder in Alkalien noch in Säuren auf, selbst nicht beim Erwärmen.

Man bereitet sich dieselbe Substanz schneller, aber in schlechterer Ausbeute, indem man die Tetrahydrosäure (2 g) im Vakuum destilliert, wobei unter vorangehendem Schäumen ein hellgelbes Öl übergeht, das beim langsamen Erkalten krystallinisch erstarrt (1.5—1.6 g). Aus 40 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert, liefert es zarte oder derbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 216—218° (0.8—0.9 g).

Es ergab bei der Analyse

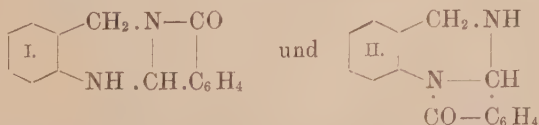
0.1433 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₁₅H₁₂N₂O. Ber. C 76.28, H 5.09.

Gef. » 75.95, » 5.05.

Der Körper hat also die Formel C₁₅H₁₂N₂O und ist durch Austritt von 2H₂O aus der Tetrahydrosäure C₁₅H₁₄N₂O₂ + H₂O hervorgegangen.

Für ihn kommt demnach eine der Formeln



Benzoylen-[tetrahydro-chinazolin]

in Frage, von denen Nr. I aus später zu erwähnenden Gründen den Vorzug verdient.

Eine Reduktion dieser Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ läßt sich wie folgt bewerkstelligen.

Man kocht sie (1 g) mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang und nimmt die dabei auftretende Braunfärbung durch allmählichen Zusatz von etwas Jodphosphonium weg. Die schließlich farblos bleibende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von farblosen Nadeln eines Jodhydrats, das mit heißem Wasser gelöst wird. Durch Kalilauge fällt die neue Base aus; sie wird aus ca. 8 ccm kochendem Alkohol in farblosen, rhomboedrischen Tafeln resp. Stäbchen vom Schmp. $153-154^{\circ}$ (0.6 g) erhalten, deren Analysen auf die Formel $C_{15}H_{14}N_2O$ deuten.

0.1655 g Subst.: 0.4540 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.1983 g Subst.: 19.6 ccm N (18.5° , 761 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.87, N 11.77.

Gef. » 75.82, » 6.07, » 11.46.

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen unter Wasserabscheidung und Rötung, destilliert aber unzersetzt im stark luftverdünnten Raum.

Sie gibt ein schwer lösliches Chlorhydrat und Jodhydrat und ein schwer lösliches Chloroplatinat, $(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 3H_2O$, das in goldgelben, schräg abgeschnittenen Stäbchen kristallisiert und sich gegen $212-216^{\circ}$ unter Schwärzung zersetzt.

0.1687 g Subst. (lufttrocken) verloren bei 100° 0.0091 g H_2O . — 0.2175 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0477 g Pt.

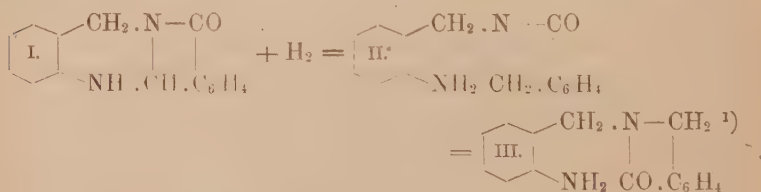
$(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Ber. H_2O 5.75. Gef. H_2O 5.40.

$(C_{15}H_{14}N_2O)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.01. Gef. N 21.93.

Die neue Base $C_{15}H_{14}N_2O$ ist also um H_2 reicher als das Benzoylen-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{12}N_2O$, aus dem sie hervorgegangen.

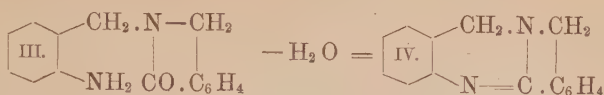
Die Stellung, welche die beiden neu aufgenommenen Wasserstoffatome im Moleküle $C_{15}H_{14}N_2O$ einnehmen, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen.

Legt man die Formel I zugrunde, so könnte die Reduktion wie folgt verlaufen sein:



¹⁾ III ist aus II durch Drehung des Komplexes $\dots N < \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C_6H_4$ um die punktierte Bindung des Stickstoffatoms entstanden.

Aus einer Verbindung der Formel III sollte durch Austritt von Wasser, zu dem der Sauerstoff vom Carbonyl, der Wasserstoff von der Amidogruppe geliefert würde, nach der Gleichung:



das weiter oben (S. 720) beschriebene Benzylen-dihydro-chinazolin hervorgehen. Durch bloßes Erhitzen war eine solche Anhydrierung allerdings nicht zu erreichen, da die Substanz unter gewöhnlichem Druck tiefgreifend zerfällt und bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Als sie aber mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) oder rauchender Salzsäure 2 Stdn. lang im Rohr auf 165—170° erhitzt worden war, hatte sich eine Base gebildet, die, mit Kali abgeschieden und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, in der Tat die Eigenschaften des Benzylen-dihydro-chinazolins zeigte und durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit ihm identifiziert werden konnte.

Demnach liegt in dem Reduktionsprodukt $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$



vor.

Die Anwesenheit einer Amidogruppe in dem Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ließ sich denn auch tatsächlich auf folgenden Wegen erweisen:

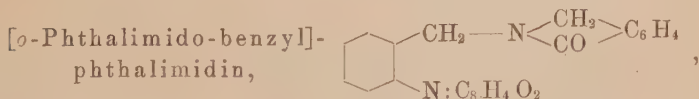
1. 0.5 g der Base $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ wurde mit 0.35 g Phthalsäureanhydrid auf 170° erhitzt, so lange Wasser entwich; dann krystallisierte man die erstarrte Schmelze aus ca. 25 ccm kochendem Alkohol um. Es schieden sich beim Erkalten vierseitige Tafeln und Schuppen vom Schmp. 204—205° aus, die den Analysen zufolge

0.1487 g Subst.: 0.4095 g CO_2 , 0.0605 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 75.01, H 4.35.

Gef. » 75.08, » 4.52,

aus der erwarteten Phthalylverbindung, d. h.

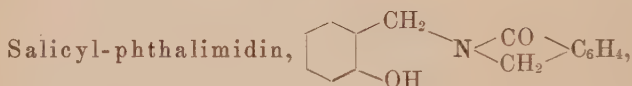


bestand.

2. Zur Abspaltung der Amidogruppe wurden 3.2 g $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ in einem warmen Gemisch von je 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Wasser gelöst, zu der in einem Kältegemisch stehenden Lösung eine eiskalte Lösung von 2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser ge-

tröpfelt, das Ganze in 200 ccm gekühltem Alkohol eingegossen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die alsdann abfiltrierte Lösung wurde nunmehr bei 50—60° im Vakuum von Alkohol befreit und mit Wasser versetzt, wobei ein dunkelrotes Harz ungelöst blieb. Dies löst sich in warmer Kalilauge zum größten Teil auf. Die vom Ungelösten filtrierte alkalische Lösung gibt mit Salzsäure ein erstarrendes, braunes Harz (1 g), das man aus 2 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert (0.35 g). Durch nochmaliges Lösen aus Benzol und Eisessig erhält man bräunlich-gelbe Blätter, die von 153° an sintern und bei 157° klar schmelzen. Ihre Analysen deuteten darauf hin, daß ein Ersatz der Amidogruppe nicht durch Wasserstoff ¹⁾, sondern durch Hydroxyl erfolgt war, daß also ein Phenol, d. h.



allerdings in nicht völlig reinem Zustand, vorlag.

0.1612 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.010352 g Sbst.: 0.585 ccm N (19°, 750 mm) nach Pregl.

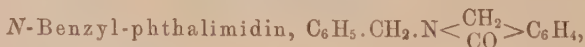
C₁₅H₁₃NO₂. Ber. C 75.32, H 5.44, N 5.85.

Gef. » 73.98, » 5.29, » 6.52.

Als Phenol löst sich die Substanz in Alkali und wird daraus durch Salmiak wieder gefällt. Da eine weitere Reinigung aus Mangel an Substanz nicht zu erreichen war, wurde sie zum Vergleich auf einwandfreiem Wege synthetisiert.

Zu diesem Zweck schmolz man 0.65 g Salicylamin OH.C₆H₄.CH₂.NH₂, mit 0.7 g Phthalsäureanhydrid bei 170° bis zum Aufhören der Wasserabgabe zusammen und krystallisierte das schon in der

¹⁾ Wäre Wasserstoff für die Amidogruppe eingetreten, wie eigentlich erwartet wurde, so hätte das noch unbekannte



entstehen müssen. Ich bereitete es zum Vergleich, indem ich 2 g N-Benzyl-phthalimid, C₈H₄O₂:N.CH₂.C₆H₅, in 15 ccm Alkohol mit 10 ccm rauchender Salzsäure und Zinngranalien 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmte, dann den Alkohol mit Dampf abblies und das abgeschiedene Öl im Vakuum destillierte. Das Produkt erstarrte krystallinisch und schoß aus wenig Alkohol oder Ligroin in Nadeln vom Schmp. 90—91° an.

0.1526 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO. Ber. C 80.72, H 5.83.

Gef. » 80.52, » 5.99.

Hitze erstarrte Produkt aus 25 ccm kochendem Alkohol um, wobei das noch unbekannte

Salicyl-phthalimid, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$,
(0.9 g) in langen Nadeln vom Schmp. $175-176^\circ$ anschoß.

Diese (0.6 g) wurden in 15 ccm Alkohol mit Zinnstücken und 3 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden gelinde gekocht, dann mit Dampf der Alkohol verjagt und das hinterbliebene, anfangs ölige, bald erstarrte Produkt aus 5 ccm siedendem Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten. Sie sintern von 155° , schmelzen bei $159-160^\circ$ und sind das erwartete Salicyl-phthalimidin, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_4$.

0.1502 g Subst.: 0.4167 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 75.32, H 5.44.

Gef. » 75.65, » 5.56.

Die Substanz schmilzt also $2-3^\circ$ höher als das oben erwähnte, nicht ganz reine, gelb gefärbte Produkt; doch sind beide identisch, da eine Mischprobe bei 155° sinterte und bei $156-157^\circ$ schmolz.

Hrn. Dr. Paul Goldacker habe ich für unermüdliche Mitarbeit wiederum bestens zu danken.

95. Karl Raske: Über die Einwirkung von Cyanammonium resp. Cyankalium und Chlorammonium auf gechlorte Aldehyde.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Die α -Amino- β -chlor-propionsäure, welche aus dem *d, l*-Serinmethylester-chlorhydrat durch Behandlung mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid gewonnen werden kann¹⁾, wird durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung in *d, l*-Alanin²⁾ und durch Erhitzen mit einer wäßrigen Lösung von Bariumhydrosulfit in inaktives Cystein resp. Cystin³⁾ übergeführt. Die Ausdehnung dieser Versuche auf die übrigen Aminosäuren wurde durch die schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials in hohem Maße erschwert. Ich habe deshalb den Versuch unternommen, die *d, l*- α -Amino- β -chlor-

¹⁾ E. Fischer und W. A. Jacobs, B. **40**, 1057 [1907].

²⁾ E. Fischer und K. Raske, B. **40**, 3717 [1907].

³⁾ E. Fischer und K. Raske, B. **41**, 893 [1908].

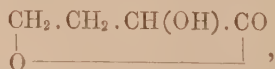
propionsäure unter Vermeidung des Umweges über das Serin nach der Streckerschen Methode aus dem Monochlor-acetaldehyd darzustellen.

Von den verschiedenen Variationen der Streckerschen Synthese erschien mir das Verfahren von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ für den vorliegenden Fall am aussichtsreichsten. Diese beiden Forscher schüttelten eine ätherische Lösung des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium und Chlorammonium und verseiften das entstandene Nitril mit Salzsäure. Sie erhielten so aus dem Acetaldehyd in guter Ausbeute *d, l*-Alanin. Bei Anwendung des Verfahrens auf den Monochlor-acetaldehyd ist jedoch das Resultat ein anderes. Es entsteht nicht die erwartete α -Amino- β -chlor-propionsäure, sondern Chlor-milchsäure.

Glinsky^{2) 3)} hat durch Einwirkung von Cyankalium auf chlorierten Acetaldehyd einen Körper erhalten, den er Cyanchlorhydrin des Äthylglycerins nennt und für den er die Formel $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CN}$ aufstellt, während Butlerow²⁾ ihn als einen ätherartigen Körper von der Formel $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{CN}).\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ ansieht. Diese Substanz zerfällt unter der Einwirkung wäßriger Haloidsäuren in Chlor-milchsäure und Essigsäure.

Es ist mir nicht gelungen, bei der Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium auf Monochlor-acetaldehyd einen derartigen Körper in analysenreinem Zustande zu isolieren, ebensowenig das erwartete Nitril. Es muß deshalb zunächst dahingestellt bleiben, ob der Verlauf der Reaktion in beiden Fällen derselbe ist. Das Endresultat ist aber bei meinen Versuchen jedenfalls dasselbe, wie bei Glinsky. Es entsteht sowohl durch die Einwirkung von Cyankalium wie durch ein Gemisch von Cyankalium und Chlorammonium auf Monochlor-acetaldehyd β -Chlor-milchsäure.

Verwendet man statt des Chloracetaldehyds den β -Chlor-propionaldehyd, so entsteht an Stelle der zu erwartenden α -Amino- γ -chlor-propionsäure, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute, die bisher unbekannte α -Oxy- γ -chlor-buttersäure. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die große Leichtigkeit, mit welcher in ihr das Chlor abgespalten wird. Die dabei entstehende α, γ -Dioxy-buttersäure geht, wenn man sie isoliert, sofort fast quantitativ in ihr Lacton,



¹⁾ B. 41, 2061 [1908].

²⁾ B. 6, 1256 [1873].

³⁾ Z. 13, 513 [1870].

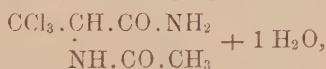
über, welches durch Kochen mit Alkali leicht aufgespalten werden kann.

Wie gering die Neigung der chlorierten Aldehyde zur Bildung von Aminonitrilen resp. Aminosäuren ist, geht aus dem Verhalten des Chlorals hervor. Von diesem kennen wir eine wohlcharakterisierte, schön krystallinische Verbindung mit Ammoniak¹⁾, welche verhältnismäßig beständig ist und durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht acetyliert werden kann²⁾.

Dieses acetylierte Chloral-ammoniak ist identisch mit dem Chloral-acetamid, welches von Jacobsen³⁾ und Wallach³⁾ aus Acetamid und Chloral resp. Chloralhydrat erhalten worden ist. Es ist eine recht beständige Verbindung, welche sich aus Wasser oder Alkohol gut reinigen läßt. Schiff vermochte durch Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 120° sie weiter zu acetylieren, so daß auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch die Acetylgruppe ersetzt wurde. Diese zweite Acetylgruppe konnte durch Behandlung mit Wasser wieder abgespalten und so das ursprüngliche einfach acetylierte Chloral-ammoniak zurückerhalten werden.

Bei einer derartig stabilen Verbindung erschien die Aminogruppe genügend festgelegt zu sein, um der Einwirkung der Blausäure resp. der Salzsäure Widerstand entgegensetzen zu können.

Der Versuch hat diese Vermutung nicht bestätigt. Nach der Behandlung des Chloral-acetamids mit Blausäure und Salzsäure ließ sich ein Körper isolieren, dessen Analyse zwar auf das Amid der gesuchten Acetyl- α -amino- β -trichlor-propionsäure:



stimmte, dessen genauere Untersuchung jedoch ergab, daß es sich um eine Verbindung von Trichlor-milchsäureamid und Acetamid handelt.

Während bei den Versuchen mit Chlor-acetaldehyd und β -Chlor-propionaldehyd unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Ammoniak-anlagerung erreicht werden konnte, wurde bei dem Chloral sogar die bereits angelagerte und acetylierte Aminogruppe abgespalten.

Da die Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium auf den Chlor-acetaldehyd zu der bekannten β -Chlor-milchsäure führt, welche auf anderem Wege sehr viel leichter erhalten werden kann, so beschränke ich mich darauf, die Arbeitsweise für den β -Chlor-propionaldehyd zu beschreiben, zumal für die Darstellung der

¹⁾ Schiff, B. 10, 165 [1877]. ²⁾ A. 157, 245 [1871].

³⁾ B. 5, 251 [1872].

α -Oxy- γ -chlor-buttersäure die Reaktion dieses Aldehyds mit Cyankalium und Chlorammonium auch ein präparatives Interesse hat. Nach der üblichen Methode für die Darstellung von α -Oxysäuren, durch Anlagerung von Blausäure an β -Chlor-propionaldehyd, läßt sich die α -Oxy- γ -chlor-buttersäure nur schwierig erhalten. Bei Zimmertemperatur erfolgt keine Reaktion, schon bei 37° verwandelt sich jedoch das Gemisch von Blausäure und Aldehyd in ein braunschwarzes, lockeres Pulver. Es ist mir zwar gelungen, nach der Methode von Bouveault¹⁾ durch Verwendung von Triäthylamin als Katalysator eine Vereinigung von β -Chlor-propionaldehyd und Blausäure bei Zimmertemperatur zu erreichen, hierbei entstehen jedoch auch sehr leicht braunschwarze Produkte, und man erhält im besten Falle keine wesentlich bessere Ausbeute, wie bei der Verwendung von Cyankalium und Chlorammonium.

Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium auf β -Chlor-propionaldehyd.

α -Oxy- γ -chlor-buttersäure, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$.

Der zu den folgenden Versuchen notwendige β -Chlor-propionaldehyd wurde nach dem Verfahren von Grimaux und Adam²⁾ aus reinem, aus Alkoholumkrystallisiertem Para- β -chlor-propionaldehyd durch zweimalige Destillation unter gewöhnlichem Druck hergestellt und, damit die sehr leicht eintretende Polymerisation nach Möglichkeit vermieden blieb, sofort verarbeitet.

Wird zu dem Aldehyd, welcher in ca. der zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers gelöst ist, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Chlorammonium hinzugegeben und unter Kühlung durch Eis und stetem Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1 Mol. Cyankalium hinzutropfen gelassen, so trübt sich zunächst die ätherische Schicht, wird aber bei weiterem Schütteln wieder fast klar. Zur Vervollständigung der Reaktion schüttelt man zweckmäßig einige Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine. Wird dann die ätherische Schicht abgehoben und mit Chlorealcium getrocknet, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein gelb gefärbtes Öl.

Behandelt man dies mit konzentrierter Salzsäure, so geht es zum größten Teil in Lösung. Da hierbei eine mäßige Wärmeentwicklung stattfindet, empfiehlt es sich, durch Eiswasser zu kühlen. Eine vollkommene Lösung wird nicht erreicht. Auch bei Verwendung von einem großen Überschuß an Salzsäure (auf 25 g Aldehyd 300 ccm konzentrierte Salzsäure) und halbstündigem Schütteln bleibt etwa der zehnte Teil der öligen Flüssigkeit un-

¹⁾ A. ch. 1910, 3, 419.

²⁾ Bl. [2] 36, 23 [1881].

gelöst. Ich vermute, daß diese unlösliche Substanz zum größten Teil aus unverändertem β -Chlor-propionaldehyd besteht.

Die salzsaure Lösung, welche zuerst hellgelbbraun gefärbt ist, wird beim Stehen allmählich dunkler und sieht nach 24 Stunden schwarzbraun aus. Um die Verseifung zu vervollständigen, verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser und erwärmt $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad. Der nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck bleibende Rückstand wird mit Äther erschöpft. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Äthers einen braunen Syrup, welcher bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator sich in einen braunen Krystallkuchen verwandelt. Dieses Produkt wiegt etwa halb so viel wie der angewandte Aldehyd, enthält aber noch ziemlich viel Sirup. Durch wiederholtes Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Chloroform wird das Präparat rein erhalten. Der Verlust bei dieser Reinigung ist jedoch ein recht erheblicher. Bei Verwendung von 25 g β -Chlor-propionaldehyd betrug die Ausbeute an reiner Substanz nur ca. 1.8 g.

Zur Analyse wurde das zweimal aus Chloroform umkrystallisierte Präparat im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Substanz ist stickstofffrei und zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure.

0.1705 g Sbst.: 0.2166 g CO_2 , 0.0781 g H_2O . — 0.1493 g Sbst.: 0.1558 g AgCl (nach dem Glühen mit Kalk).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_3$ (138.50). Ber. C 34.66, H 5.09, Cl 25.60.

Gef. » 34.65, » 5.12, » 25.80.

Die Säure ist fast unlöslich in Petroläther, dagegen leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform. Die ätherische Lösung wird durch Petroläther ölig gefällt. Beim langsamen Verdunsten der ätherisch-petrolätherischen Mutterlauge erhält man dicke, rhombische Platten von mehreren Millimetern Größe. Die in der Hitze hergestellte Chloroformlösung bleibt beim Abkühlen in einer Kältemischung klar. Beim Impfen scheidet sich jedoch fast die ganze Substanz in Form von zarten, rhombischen Plättchen ab, welche bei 58° nach vorherigem Sintern schmelzen.

Da es bei wiederholten Versuchen bisweilen vorkam, daß die Krystallisation des Rohproduktes auch trotz erfolgter Impfung ausblieb, wurde später das Verfahren insofern abgeändert, als die Säure in Form ihres Ammoniumsalzes abgeschieden wurde.

Zu dem Zweck wird die ätherische Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, solange noch eine Fällung entsteht. Diese ist zuerst ölig, verwandelt sich aber beim Reiben bald in ein krystallinisches Pulver, dessen Gewicht bei Verwendung von 33 g Aldehyd 15 g beträgt. Dieses Ammoniumsalz wird in Wasser gelöst, filtriert, mit einem Überschuß von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt und die Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Sirup krystallisiert beim Aufheben im Exsiccator meist im Verlauf einiger Stunden.

Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Bei dieser Arbeitsweise ist die Ausbeute etwas besser, doch werden im günstigsten Fall auch nur ca. 8 % der Theorie an reiner, umkrystallisierter Säure gewonnen.

Ammoniumsalz der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure. Das, wie vorher erwähnt, zur Abscheidung der Säure benutzte unreine Ammoniumsalz läßt sich durch Auflösen in kaltem, absolutem Alkohol und Fällern mit Äther reinigen. Leichter erhält man es in reinem Zustande, wenn man von der reinen α -Oxy- γ -chlor-buttersäure ausgeht, diese in trockenem Äther löst und die ätherische Lösung tropfenweise mit konzentriertem, alkoholischem Ammoniak versetzt. Das Ammoniumsalz krystallisiert dann sofort in Form von zarten Blättchen, welche meist unregelmäßige Begrenzung, zuweilen dreieckige Formen zeigen. Zur Analyse wurde 6 Stunden im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1433 g Sbst.: 10,9 ccm N (20°, 753 mm).

$C_4H_{10}ClNO_3$ (155.54). Ber. N 9.01. Gef. N 8.65.

Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die nicht zu verdünnte, wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag des Silbersalzes. Dieses zersetzt sich außerordentlich schnell. Unmittelbar nach der Fällung löst es sich klar in verdünnter Salpetersäure auf. Schon nach wenigen Minuten bleibt dabei eine nicht unbedeutende Menge Chlorsilber ungelöst.

α, γ -Dioxy-buttersäure. Lacton, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO$.
O —————

Die α -Oxy- γ -chlor-buttersäure verliert in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen sehr schnell Chlor.

Kocht man eine Lösung von 1 g α -Oxy- γ -chlor-buttersäure in 20 ccm Wasser am Rückflußkühler, so ist nach einer Stunde alles Chlor abgespalten, und die Flüssigkeit enthält neben Salzsäure α, γ -Dioxy-buttersäure. Zu deren Isolierung habe ich das Verfahren benutzt, welches E. Fischer und H. Scheibler für die β -Oxybuttersäure anwandten¹⁾. Dabei geht jedoch die Säure fast vollständig in ihr Lacton über.

Die Flüssigkeit wird mit der berechneten Menge (14.4 ccm) *n*-Natronlauge versetzt und unter vermindertem Druck eingedampft. Zu dem Rückstand fügt man 3 ccm 5-*n*. Schwefelsäure und soviel trocknes Natriumsulfat, daß ein trocknes Pulver entsteht. Aus diesem läßt

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akademie d. Wissensch. 1911, 566.

sich durch längeres Behandeln mit Äther im Extraktionsapparat die Säure vollständig extrahieren. Nachdem dann der Äther verdunstet ist, erhält man einen farblosen, mit spärlichen nadelförmigen Kristallen durchsetzten Sirup, welcher bei Verwendung von 1 g α -Oxy- γ -chlor-buttersäure 0.85 g wiegt. Dieser besteht in der Hauptsache aus dem Lacton der α, γ -Dioxy-buttersäure, verunreinigt durch eine geringe Menge Säure. Das Lacton geht beim Kochen seiner wäßrigen Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkali, quantitativ in die α, γ -Dioxy-buttersäure über.

0.8103 g des Sirups, in Wasser gelöst, wurden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit n -Natronlauge titriert. Schon nach Zugabe von 0.5 ccm n -Natronlauge trat deutliche Rotfärbung auf. Hinzufügen von 9 ccm n -Natronlauge und Erhitzen auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang.

Nach dem Abkühlen wurde der Überschuß des Alkalis mit n -Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht 1.15 ccm n -Salzsäure, mithin verbraucht durch die Substanz 7.85 ccm n -Natronlauge, wovon 0.5 ccm gleich ca. 6 % durch die beigemengte Säure neutralisiert sind. Berechnet für 0.8103 g Lacton 7.9 ccm n -Natronlauge.

Das Resultat war im wesentlichen dasselbe, als aus der Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise durch Eindampfen unter vermindertem Druck, Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Natriumsulfat und Extrahieren mit Äther die Säure zurückgewonnen wurde.

0.7786 g Subst. in Wasser gelöst. Indicator Phenolphthalein. Nach Zusatz von 0.6 ccm n -Natronlauge Rotfärbung. Erhitzen mit 10 ccm n -Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen Titrieren mit n -Salzsäure. Verbraucht 2.7 ccm n -Salzsäure, mithin verbraucht durch die Substanz 7.3 ccm n -Natronlauge, wovon 0.6 ccm gleich ca. 8 % durch die freie Säure neutralisiert sind. Berechnet für 0.7786 g Lacton 7.6 ccm n -Natronlauge.

Dasselbe Lacton entsteht auch aus dem vorher beschriebenen Ammoniumsalz der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure, wenn man es bei Zimmertemperatur aufhebt. Geringe Verunreinigungen, insbesondere Spuren von Wasser, scheinen dabei beschleunigend zu wirken, aber die Reaktion geht auch bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit vor sich.

2.5 g des reinen Ammoniumsalzes wurden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufgehoben. Nach acht Wochen war die Substanz zum Teil in einen farblosen Sirup übergegangen. Nach vier Monaten war die Umwandlung beendet. Das entstandene Ammoniumchlorid, welches durch Äther leicht von dem Sirup getrennt werden konnte, wog 0.8 g, was der Theorie entspricht. Das in Äther lösliche Lacton erwies sich als vollkommen identisch mit den vorher beschriebenen.

Calciumsalz, $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COO}]_2\text{Ca}$. Das Calciumsalz der α,γ -Dioxy-buttersäure entsteht aus dem Lacton durch einstündiges Kochen mit Kalkmilch. Entfernt man den überschüssigen Kalk in der Hitze durch Kohlensäure und dampft auf dem Wasserbad ein, so erhält man einen zähen Sirup, welcher sich durch Alkohol zunächst in klebrige Flocken, beim längeren Stehen und Reiben in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Das Gewicht des so erhaltenen Calciumsalzes ist ungefähr dasselbe, wie das des angewandten Lactons. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Zur Analyse wurde noch einmal in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol gefällt.

Die im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknete Substanz verlor beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 100° und 15 mm Druck 2 Mol. Wasser.

0.1430 g Subst.: Gewichtsverlust 0.0164 g.

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (314.27). Ber. H_2O 11.46. Gef. H_2O 11.47.

0.1790 g Subst. (getrocknet): 0.2258 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1283 g Subst.: 0.0263 g CaO .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca}$ (278.24). Ber. C 34.50, H 5.07, Ca 14.42.

Gef. » 34.40, » 5.36, » 14.66.

Einwirkung von Blausäure auf Chloral-acetamid.

Werden 40 g Chloral-acetamid, 120 ccm absoluter Alkohol und 50 g 20-prozentige Blausäure (entsprechend 10 g oder ca. 2 Mol. wasserfreier Blausäure) gemischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, so geht das Chloral-acetamid sehr bald in Lösung. Nachdem das Erhitzen 7—8 Stunden fortgesetzt ist, bleibt die Flüssigkeit beim Abkühlen vollkommen klar. Dauert das Erhitzen kürzere Zeit, so wird nicht alles Chloral-acetamid verbraucht. Nach 4 Stunden konnten etwa 20 % des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden. Das gebildete Nitril wird durch allmähliges Eingießen des Reaktionsproduktes in die doppelte Menge mit Eis gekühlter, konzentrierter Salzsäure verseift. Nachdem die Flüssigkeit noch bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und zwei bis drei Tage bei Zimmertemperatur aufgehoben ist, wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit etwa 200 ccm absoluten Alkohols ausgelaut. Dabei bleibt die Hauptmenge des entstandenen Chlorammoniums zurück. Wird das stark sauer reagierende, alkoholische Filtrat mit Ammoniak neutralisiert, so scheidet sich eine reichliche Menge von Chlorammonium ab. Der Rest des entstandenen Salmiaks bleibt zurück, wenn man den Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und den Rückstand mit einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Äther auslaugt. Wenn man nun das alkoholisch-

ätherische Filtrat eindampft, so erhält man einen hellbraun gefärbten Sirup, in dem sich meist sehr bald schöne, sechseckige Blättchen abscheiden; nach 24-stündigem Aufheben im Vakuumexsiccator ist gewöhnlich die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Bisweilen verzögert sich die Krystallbildung, tritt aber dann sofort ein, wenn man mit einem Krystall von einem früheren Versuch impft. Die den Krystallen anhaftende sirupöse Beimischung entfernt man am besten durch Aufstreichen auf Ton.

Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt nach dem Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator ca. 25 g.

Denselben Körper erhält man, wenn man diese Reaktion mit Chloralacetamid in wäßriger Lösung vor sich gehen läßt. Nur empfiehlt es sich wegen der Schwerlöslichkeit des Chloral-acetamids in Wasser (es sind für 10 g Chloral-acetamid etwa 240 ccm Wasser erforderlich), einen größeren Überschuß von Blausäure anzuwenden, damit diese nicht zu verdünnt ist, und, damit zu große Flüssigkeitsmengen vermieden bleiben, vor dem Behandeln mit Salzsäure das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad stark zu konzentrieren. Dabei läßt es sich aber nicht vermeiden, daß die Substanz sich zum Teil mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, wodurch die Ausbeute erheblich schlechter wird.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert, wobei man schöne, perlmutterglänzende, meist sechseckige Blättchen erhält, welche bei 88–89° ohne Zersetzung zu einem farblosen Öl schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Chloroform und Benzol und schwer löslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Mit Natronlauge entwickelt sie in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr schnell und reichlich Ammoniak. In der Kälte entsteht mit Platinchlorid kein Niederschlag. Erwärmt man jedoch, so tritt sehr bald eine reichliche Abscheidung von Platinsalmiak auf.

Zur Analyse wurde das zweimal aus Chloroform umkrystallisierte Präparat eine Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet, wobei bereits ein erheblicher Teil der Substanz in den kälteren Teil des Apparates sublimierte.

0.1901 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.3467 g AgCl (Carius).

C₅H₉N₂Cl₃O₃ (251.44). Ber. C 23.86, H 3.61, N 11.14, Cl 42.30.

Gef. » 23.61, » 3.67, » 10.99, » 42.60.

Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. Durch Salzsäure wird die Verbindung bei Zimmertemperatur sofort in Trichlor-milchsäureamid und Acetamid zerlegt. Wird

die salzsaure, alkoholische Lösung mit Äther versetzt, so fällt das Hydrochlorid des Acetamids krystallinisch aus, während das Trichlor-milchsäureamid in Lösung bleibt und nach Verdunsten des Alkohols und Äthers als ein Sirup erhalten werden kann, welcher langsam krystallinisch erstarrt. Beide Körper konnten durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert werden.

2. Die Verbindung kann auch erhalten werden, indem man beliebige Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Acetamid zusammen aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert.

Die beobachtete Verbindung des Trichlor-milchsäureamids mit dem Acetamid scheint, soweit bisher die Untersuchungen reichen, die einzige krystallinische Verbindung zu sein, welche dieser Körper mit Amiden liefert.

Wenn man ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzamid und Trichlor-milchsäureamid aus Benzol umkrystallisiert, so erhält man derbe Prismen, welche unter dem Mikroskop einheitlich aussehen. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Benzol geht aber der Schmelzpunkt allmählich in die Höhe, und beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man neben den Prismen des Trichlor-milchsäureamids deutliche Blättchen (Benzamid).

Erwärmt man molekulare Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Formamid gelinde auf dem Wasserbad, so entsteht ein farbloser Sirup, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

In Pyridin ist Trichlor-milchsäureamid ebenfalls sehr leicht löslich. Durch wiederholtes Verreiben des sirupösen Produktes mit Petroläther läßt sich jedoch das Pyridin vollkommen entfernen, und die übrig bleibenden Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt des Trichlor-milchsäureamids.

96. M. Scholtz: Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazent. Abteilung.]

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

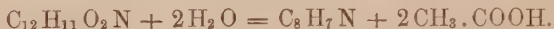
Die Einwirkung von α -Picolin auf Aldehyde ist von Ladenburg und seinen Schülern sehr ausführlich untersucht worden. Die Reaktionsfähigkeit des zum Stickstoff α -ständigen Methyls, die hierbei zutage trat, ließ vermuten, daß es sich auch gegen andere Reagenzien nicht indifferent verhalten würde. So ließ sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Bildung eines Ketons der Formel $C_5H_4(CH_2.CO.CH_3)N$ erwarten. Tatsächlich reagiert α -Picolin mit Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—

220°, aber die Umsetzung ist eine viel tiefer greifende. Man erhält eine aus viel heißem Wasser umkrystallisierbare, farblose, in langen Nadeln krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_2N$, die nach der Gleichung entstanden ist:



Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich zwar, fällt aber auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Pikrinsäure fällt sie aus der wäßrigen oder alkoholischen Lösung nicht, und ebenso sind die anderen Fällungsreagenzien für organische Basen ohne Einwirkung. Dieses gänzliche Fehlen basischer Eigenschaften weist darauf hin, daß der Stickstoff acetyliert worden ist, was indessen nur unter Störung der Bindungsverhältnisse des Pyridinkernes möglich ist. Daß die Verbindung keinen unversehrten Pyridinring mehr enthält, geht auch daraus hervor, daß es nicht gelingt, sie durch Oxydation zu einer Pyridin-carbonsäure abzubauen. Sie ist gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich, so entfärbt sie augenblicklich Kaliumpermanganat, doch wird sie hierbei offenbar sehr weitgehend zersetzt. In anderer Hinsicht ist die Verbindung von merkwürdiger Beständigkeit. Sie schmilzt bei 176° und läßt sich bei 360° unter nur geringer Zersetzung destillieren. Bei mehrstündigem Kochen mit Natronlauge oder mit alkoholischem Kali bleibt sie unverändert. Mit je einer Molekel Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid bildet sie gut krystallisierende Kondensationsprodukte, das eine ihrer Sauerstoffatome gehört also einem Carbonyl an. In alkalisch-alkoholischer Lösung kondensiert sie sich mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde. Diese Verbindungen geben mit Schwefelsäure äußerst intensive Färbungen, die je nach der Natur des Aldehyds verschieden sind. Die Kondensation wurde mit Benzaldehyd, Furfurol, Zimtaldehyd, Piperonal, *p*-Toluylaldehyd und Cuminaldehyd durchgeführt. In einigen Fällen gelang es, neben den Kondensationsprodukten mit zwei Molekeln Aldehyd auch die Monoaldehydverbindungen zu isolieren. Hiernach enthält die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ entweder die Atomgruppe $.CH_2.CO.CH_2.$ oder zweimal den Komplex $.CO.CH_2.$ Da indessen das eine Sauerstoffatom durch das an Stickstoff gebundene Acetyl schon vergeben ist und der Acetylrest in dieser Bindung nicht mit Aldehyden reagiert, so kann nur die Gruppe $.CH_2.CO.CH_2.$ oder wahrscheinlicher $.CH_2.CO.CH_3.$ in Frage kommen. Entsprechend ihrem ungesättigten Charakter addiert die Verbindung Brom. Durch Einwirkung von Brom auf ihre Chloroformlösung gelang es, Verbindungen herzustellen, die annähernd zwei und vier Atome Brom enthalten, aber sehr unbeständig sind. Die Verbindung mit vier Atomen

Brom zersetzt sich sehr bald unter Bromwasserstoff-Abgabe zu einer schwarzen Masse, und das Dibromid gibt beim Lösen in Aceton sein Brom freiwillig ab unter Rückbildung der Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$. Eine Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Acetyls gelingt beim Kochen der Verbindung mit mäßig konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, hierbei geht aber die Reaktion weiter, indem auch ein zweites Acetyl austritt, und es entsteht eine sauerstofffreie Base der Zusammensetzung C_8H_7N , die ein Isomeres des Indols darstellt:



Für die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ läßt sich aus alledem bisher mit einiger Sicherheit nur ableiten, daß sie der Zusammensetzung



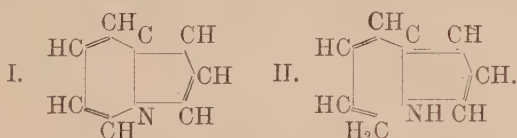
entspricht. Da sie ferner, wie die Untersuchung der Base C_8H_7N ergeben hat, noch die Kohlenstoff-Stickstoffverkettung des α -Picolins aufweisen muß, so will ich sie in Analogie mit dem Ausdruck Anilid vorläufig als Picolid bezeichnen.

Die Verbindung C_8H_7N erhält man durch einstündiges Kochen des Picolids mit 25-proz. Salzsäure. Aus der tiefvioletten salzsauren Lösung wird sie durch Natronlauge in krystallisiertem Zustande gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 74° erhalten. Sie siedet unter Atmosphärendruck konstant bei 205° . Sowohl der Siedepunkt, als auch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigen, daß ihr die einfache Formel C_8H_7N zukommt. Am einfachsten erhält man sie in reinem Zustande durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sie als bald erstarrendes Öl übergeht. Die Verbindung besitzt einen an Naphthalin erinnernden Geruch und deutlich basische Eigenschaften, so daß sie sich auch in verdünnten Säuren löst, doch ist sie eine sehr schwache Base. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden, sie gibt vielmehr beim Erwärmen mit Säuren stets dunkle Lösungen und zersetzt sich bei längerer Einwirkung. Mit Jodmethyl reagiert sie bei 100° nicht. Gegen Oxydationsmittel ist sie äußerst empfindlich und wird durch sie sofort zerstört. Der sehr schwach basische Charakter der Verbindung läßt vermuten, daß es sich nicht mehr um ein eigentliches Pyridinderivat handelt. Hingegen gibt sie sehr stark die Fichten-spanreaktion des Pyrrols, die sowohl durch ihre Dämpfe, wie durch die salzsaure Lösung hervorgerufen wird. Ferner gibt sie die Isatinreaktion des Pyrrols: 0.1 g der Base und 0.2 g Isatin, in 10 ccm Eisessig gelöst, geben beim Erwärmen eine tiefviolette, beständig zunehmende Färbung. Andererseits zeigt sie die Reaktion des

Indols: Erhitzt man eine Spur der Base mit etwas Oxalsäure, so erhält man eine dunkle Schmelze, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nimmt die Base zwei Atome Wasserstoff auf, aber die entstehende Verbindung C_8H_9N besitzt gar keine basischen Eigenschaften mehr, sondern verhält sich ganz, wie ein echtes Pyrrolderivat. Sie bildet ein bei $198-199^\circ$ siedendes Öl von aromatischem Geruch und schwach blauer Fluorescenz, das sich an der Luft allmählich bräunt. Die eben genannten Pyrrolreaktionen gibt sie ebenfalls, nicht aber die Indolreaktion mit Oxalsäure. In Säuren löst sie sich nicht, sondern verwandelt sich beim Erwärmen mit Salzsäure in ein festes rotes Produkt ähnlich dem Pyrrolrot. Pikrinsäure verursacht in der alkoholischen Lösung der Verbindung keine Fällung, sondern eine Rotfärbung; hingegen ruft alkoholische Sublimatlösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag hervor, der, analog der entsprechenden Verbindung des Pyrrols, die Zusammensetzung $C_8H_9N, 2HgCl_2$ besitzt.

Für eine Verbindung C_8H_7N , die einen Pyrrolring enthält, ergibt sich außer der Formel des Indols und Isoindols kaum eine andere Zusammensetzung, als die der Formel I entsprechende, die die Beziehung zum α -Picolin deutlich erkennen läßt.



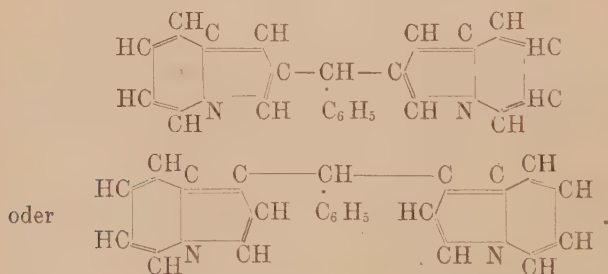
Eine derartige Beteiligung eines Stickstoffatoms an zwei Ring-systemen ist beim fünfwertigen Stickstoff mehrfach beobachtet worden¹⁾, beim dreiwertigen bisher nur bei den von Reißert dargestellten Julolinen²⁾, ferner bei dem Alkaloid Corydalin und beim Hydroberberin, doch handelt es sich in allen diesen Fällen um hydrierte Systeme. Um die Beziehung der Verbindung C_8H_7N zum Pyrrol und zum Picolin zum Ausdruck zu bringen, will ich sie als Pyrrocolin bezeichnen. Ihre Zugehörigkeit zur Pyridinreihe zeigt sich noch in ihrem basischen Charakter, der indessen gegenüber den eigentlichen Pyridinbasen durch die gleichzeitige Zugehörigkeit des Stickstoffes zum Pyrrolring schon erheblich abgeschwächt ist. Der Übergang in ein wahres Pyrrolderivat durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff

¹⁾ Brühl, B. 4, 740 [1871]; M. Scholtz, B. 24, 2402 [1891]; 31, 414 [1898]; 35, 3048 [1902]; M. Scholtz und Friemehlt, B. 32, 848 [1899]; M. Scholtz und R. Wolfrum, B. 43, 2308 [1910]; J. v. Braun, B. 39, 4347 [1906].

²⁾ B. 24, 841 [1891] und 25, 1190, 1193 [1892].

dürfte nur durch Sprengung des Pyridinringes unter Bildung einer Verbindung der Formel II, die α -Butadienyl-pyrrol darstellt, zu erklären sein. Es muß auffallen, daß nach dieser Formulierung bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff der Stickstoff-Kohlenstoff-Sechsring gesprengt wird, während die konjugierten Doppelbindungen des ehemaligen Pyridinringes unangegriffen bleiben. Der Grund hierfür dürfte in den Spannungsverhältnissen liegen, die die Kombination der beiden Ringsysteme hervorruft. Eine weitere Aufnahme von Wasserstoff findet auch bei sehr energischer Behandlung mit Natrium und Alkohol nicht statt, was wiederum in Anbetracht der konjugierten Doppelbindung der Butadiengruppe überraschen muß, doch entzieht es sich vorläufig völlig der Beurteilung, in welcher Weise diese durch den Pyrrolkern beeinflusst wird. Andere Versuche der Reduktion des Pyrrocolins, wie mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Palladiumwasserstoff, waren ohne Erfolg.

Sowohl das Pyrrocolin wie sein Dihydroderivat, das α -Butadienyl-pyrrol, kondensieren sich mit Aldehyden, und zwar tritt, ebenso wie beim Indol und Pyrrol, eine Molekel Aldehyd mit zwei Molekeln des Pyrrolderivats unter Wasseraustritt in Reaktion. Nach E. Fischer¹⁾, der diese Kondensation bei den methylierten Indolen untersuchte, findet der Eingriff der Aldehydgruppe an dem β -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes statt; man wird also der Verbindung aus Pyrrocolin und Benzaldehyd eine der beiden folgenden Formeln zuschreiben dürfen:



Die Reaktion wurde mit Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal und Furfurol durchgeführt. Man erhält hierbei farblose Verbindungen, die aber durch Sauerstoffaufnahme äußerst leicht in tiefblau gefärbte Produkte übergehen. Schon der Luftsauerstoff färbt sie in kurzer Zeit an der Oberfläche dunkelblau. Chloral reagiert mit Pyrrocolin sehr heftig unter Bildung eines tiefblauen Pulvers, hingegen erhält man aus Pyrrocolin und Chloralhydrat in alkoholischer

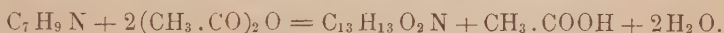
¹⁾ B. 19, 2988 [1886].

Lösung eine in farblosen, an der Luft ebenfalls blau werdenden Blättchen krystallisierende Verbindung, die aus einer Molekel Chloralhydrat und einer Molekel Pyrrocolin unter Wasseraustritt entstanden ist, also der Formel entspricht:



Das Picolid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, zeigt die Pyrrolreaktion nicht. Destilliert man es über Zinkstaub, so erhält man eine geringe Menge eines hochsiedenden Öls von starker Pyrrolreaktion, das aber keinen konstanten Siedepunkt zeigt.

Von anderen Pyridinhomologen, die ich in gleicher Richtung wie das α -Picolin untersuchte, war bisher nur mit dem α, γ -Lutidin eine entsprechende Umsetzung, aber mit viel geringerer Ausbeute, zu erzielen. Es entsteht eine Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, die dem Picolid sehr ähnlich ist und als Methyl-picolid aufzufassen sein wird:



Experimenteller Teil.

Picolid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Beim Kochen von α -Picolin mit Essigsäureanhydrid findet keine Einwirkung statt, auch nicht bei Zugabe von Kondensationsmitteln, wie Natriumacetat, Chlorzink, Schwefelsäure. Auch im geschlossenen Rohr ist bei 180° die Einwirkung nur eine sehr geringe. Die beste Ausbeute erhält man bei 200 — 220° und bei einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid. Ich verwandte auf 1 Tl. Picolin 6—7 Tle. Essigsäureanhydrid und erhitzte 8 Stdn. Das Rohr öffnet sich nach dem Erkalten mit ziemlich starkem Druck und enthält eine schwarze, kohlige Masse. Diese wird herausgespült und mit viel Wasser gekocht. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten das Picolid in langen, haarfeinen Nadeln aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren rein weiß erhalten. Schmp. 176° . Die Verbindung löst sich in etwa 50 Tln. kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Pyridin und Eisessig, fast gar nicht in Äther.

I. 0.1839 g Sbst.: 0.4827 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — II. 0.2597 g Sbst.: 0.6783 g CO_2 , 0.1291 g H_2O . — III. 0.1498 g Sbst.: 9.2 ccm N (19° , 744 mm). — IV. 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (19° , 761 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.6, H 5.5, N 7.0.

Gef. » 71.4, 71.6, » 5.9, 5.7, » 7.0, 7.1.

Die Bestimmung des Molekulargewichts geschah nach Landsberger in Benzollösung. (mol. Siedepunkts-Erhöhung = 26.7). 0.3194 g Sbst., 24.70 g Benzol, $\Delta = 0.18^\circ$. 0.3466 g Sbst., 23.69 g Benzol, $\Delta = 0.20^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Mol.-Gew. Ber. 201. Gef. I 192. II 195.

Zur Darstellung der Verbindung diente zuerst das durch das Quecksilbersalz gereinigte α -Picolin, später die zwischen 128° und 134° siedende Fraktion des käuflichen Picolins, da der Unterschied in der Ausbeute nur unbedeutend ist. Die Menge des gewonnenen Picolids beträgt ungefähr den vierten Teil des angewandten Picolins. Die Entstehung der Verbindung läßt sich geradezu als Reagens auf α -Picolin benutzen, denn selbst ein Pyridinbasen-Gemisch, das nur wenige Prozent α -Picolin enthält, gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Produkt, das, mit Wasser ausgekocht, beim Abkühlen der filtrierten Lösung die feinen Nadeln des Picolids ausfallen läßt. So konnte ich im käuflichen Pyridin einen geringen Gehalt an α -Picolin nachweisen. Chemisch reines Pyridin liefert keine Spur Picolid.

Picolid-oxim, $C_{12}H_{11}ON(:NOH)$. Die alkoholische Lösung von 2 g Picolid wurde mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 g Kaliumacetat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Das Oxim fällt im Laufe eines Tages krystallinisch aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 244°. Auch aus sehr viel Wasser läßt es sich umkrystallisieren und fällt dann als wolliger, aus haarförmigen Nadeln bestehender Niederschlag.

0.1818 g Sbst.: 0.4445 g CO_2 , 0.0929 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 66.7, H 5.6.

Gef. » 66.6, » 5.7.

Picolid-phenylhydrazon, $C_{12}H_{11}ON(:N.NH.C_6H_5)$. 2 g Picolid wurden in Eisessig gelöst und 2 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt Krystallausscheidung. Das Hydrazon ist in viel heißem Alkohol löslich, fällt aber beim Erkalten nicht mehr aus. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wird es in gelben Nadeln gefällt. Schmp. 168°.

0.1545 g Sbst.: 19.7 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.2.

Picolid-semicarbazon, $C_{12}H_{11}ON(:N.NH.CO.NH_2)$. Die alkoholische Lösung von 2 g Picolid wurde mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2.2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2 g Kaliumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe rhombische Tafeln vom Schmp. 233°.

0.1778 g Sbst.: 0.3955 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1081 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 60.5, H 5.4, N 21.7.

Gef. » 60.7, » 5.7, » 21.9.

Picolid und Aldehyde.

Zur Kondensation des Picolids mit aromatischen Aldehyden wurden 2 g Picolid in 100 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten

Menge Aldehyd und mit 2 g 10-proz. Natronlauge versetzt. Meistens scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Picolid und 2 Mol. Aldehyd im Laufe einiger Stunden als krystallisierter Niederschlag aus, in einigen Fällen erst auf Wasserzusatz. Die Kondensationsprodukte lassen sich meistens nur aus sehr viel Alkohol umkrystallisieren, zuweilen erwies es sich als zweckmäßig, sie aus Pyridin, in dem sie sich leicht lösen, durch Alkohol zu fällen. Das Produkt aus je einer Molekel Aldehyd und Picolid konnte nur beim Piperonal und beim *p*-Toluylaldehyd neben der schwerer löslichen Dialdehydverbindung isoliert werden.

Dibenzal-picolid, $(C_6H_5 \cdot CH)_2 C_{12}H_7O_2N$. Die Verbindung scheidet sich erst auf Wasserzusatz aus dem Reaktionsgemisch aus, ist aber dann in Alkohol sehr wenig löslich. Sie löst sich leicht in Chloroform und wird daraus durch absoluten Alkohol in gelben Nadeln gefällt. Schmp. 208°. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch eine Spur der Verbindung intensiv violett gefärbt.

0.1822 g Sbst.: 0.5498 g CO_2 , 0.0855 g H_2O . — 0.2590 g Sbst.: 8.65 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{26}H_{19}O_2N$. Ber. C 82.7, H 5.0, N 3.7.

Gef. » 82.3, » 5.2, » 3.8.

Di-*p*-methylbenzal-picolid, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH)_2 C_{12}H_7O_2N$ aus Picolid und *p*-Toluylaldehyd. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, bildet es goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 202°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv blaugrüner Farbe, auf Wasserzusatz wird die Lösung rot.

0.1797 g Sbst.: 0.5479 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_{28}H_{23}O_2N$. Ber. C 83.0, H 5.7.

Gef. » 83.1, » 6.1.

Mono-*p*-methylbenzal-picolid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C_{12}H_9O_2N$. Nachdem die Dialdehydverbindung aus dem Reaktionsgemisch abfiltriert worden ist, fällt aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz ein rein gelber Niederschlag, der sich durch Farbe, Schmelzpunkt und die Schwefelsäurereaktion von der ersten Verbindung unterscheidet. Schmp. 152°. Die Lösung in Schwefelsäure ist blutrot.

0.1812 g Sbst.: 0.5292 g CO_2 , 0.0959 g H_2O .

$C_{20}H_{17}O_2N$. Ber. C 79.2, H 5.6.

Gef. » 79.6, » 5.9.

Difural-picolid, $(C_4H_3O \cdot CH)_2 C_{12}H_7O_2N$, aus Furfurol und Picolid. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus der Lösung in Pyridin fällt sie durch Alkoholzusatz in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 210°. In Schwefelsäure ist sie mit intensiv grüner Farbe löslich, die auf Zusatz von wenig Wasser in blutrot umschlägt.

0.1718 g Sbst.: 0.4631 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.2651 g Sbst.: 9.35 ccm N (26°, 763 mm).

$C_{22}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.0, H 4.2, N 3.9.

Gef. » 73.5, » 4.5, » 4.0.

Dicinnamal-picolid, $(C_6H_5.CH:CH.CH)_2C_{12}H_7O_2N$, aus Picolid und Zimtaldehyd, ist in Alkohol kaum löslich. Aus der Lösung in Pyridin wird es durch Alkohol in orangefarbenen Nadeln gefällt. Schmp. 217°. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es dunkelgrün.

0.1678 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — 0.2512 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{30}H_{23}O_2N$. Ber. C 83.9, H 5.4, N 3.3.

Gef. » 83.7, » 5.6, » 3.3.

Di-*p*-isopropylbenzal-picolid, $(C_3H_7.C_6H_4.CH)_2C_{12}H_7O_2N$, aus Cuminol und Picolid. Aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 214°. Die Lösung in Schwefelsäure zeigt starke Fluoreszenz, im durchfallenden Lichte ist sie indigoblau, im auffallenden rot.

0.1195 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.0765 g H_2O .

$C_{32}H_{31}O_2N$. Ber. C 83.3, H 6.7.

Gef. » 83.4, » 7.1.

Dipiperonal-picolid, $(CH_2:O_2:C_6H_3.CH)_2C_{12}H_7O_2N$. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung, die Picolid und Piperonal enthält, scheidet sich allmählich eine braune Krystallmasse ab. Löst man sie in Pyridin und versetzt mit Alkohol, so fallen orangefarbene Prismen vom Schmp. 141°. In Schwefelsäure ist die Verbindung mit äußerst intensiv violetter Farbe löslich, auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung blutrot, durch viel Wasser reingelb.

0.1866 g Sbst.: 0.4913 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{28}H_{19}O_6N$. Ber. C 72.2, H 4.1, N 3.0.

Gef. » 71.8, » 4.6, » 3.3.

Monopiperonal-picolid, $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:C_{12}H_9O_2N$, wird nach dem Abfiltrieren der Dipiperonalverbindung aus dem Filtrat durch Wasserzusatz gefällt. Im Gegensatz zu der in Alkohol fast unlöslichen Dipiperonalverbindung läßt es sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann orangegelbe Nadeln. Die Reaktion mit Schwefelsäure ist dieselbe wie bei der ersten Verbindung. Schmp. 152°.

0.2133 g Sbst.: 7.7 ccm N (13°, 747 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.2.

Pyrrocolin, C_8H_7N .

Erwärmt man das Picolid mit der dreißigfachen Menge 25-proz. Salzsäure, so geht es in Lösung, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Wird die Lösung eine Stunde gekocht, so färbt sie sich tiefviolett, und es findet nach dem Erkalten keine Ausscheidung mehr statt. Natronlauge fällt aus der sauren Lösung eine bald in Blättchen erstarrende Base, die in Alkohol sehr leicht löslich ist und nach

wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblos erhalten wird. Zweckmäßiger ist es, die durch Natronlauge ausgefällte, tiefbraun gefärbte Base abzufiltrieren und mit Wasserdampf zu destillieren, wobei sie sehr leicht übergeht und sofort nahezu farblos erhalten wird. Sie schmilzt bei 74° , destilliert bei 205° und besitzt naphthalinartigen Geruch. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht, in verdünnten Säuren beim Erwärmen löslich. Die Lösungen in Säuren färben sich sehr bald dunkel. Beim Eindampfen einer sauren Lösung tritt Zersetzung ein. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr empfindlich, in schwefelsaurer Lösung reduziert sie Kaliumpermanganat und Chromsäure sofort. Eine äußerst intensive Farbenreaktion gibt sie mit Jodsäure: Löst man eine Spur der Base in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt stark mit Wasser und gibt ein Körnchen Kaliumjodat hinzu, so erhält man eine klare, tiefindigoblaue Lösung. Jodausscheidung findet hierbei nicht statt. Nach kurzer Zeit tritt Trübung ein. Metaldoppelsalze der Base konnten nicht erhalten werden. Sie gibt wohl mit einigen Reagenzien Fällungen, doch sind die Niederschläge äußerst zersetzlich. Die Pyrrolreaktionen der Verbindung wurden schon im theoretischen Teil erwähnt.

0.1828 g Sbst.: 0.5476 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 0.3396 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.3018 g Sbst.: 34 ccm N (28° , 750 mm). — 0.2478 g Sbst.: 28 ccm N (26° , 744 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0.
Gef. » 81.7, 82.0, » 6.3, 6.1, » 12.1, 12.2.

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte in Benzollösung nach Landsberger. I. 0.3590 g Sbst., 27.58 g Benzol, $d = 0.30^{\circ}$. Molekulare Siedepunkterhöhung des Benzols = 26.7. II. 0.3243 g Sbst., 24.89 g Benzol. $d = 0.30^{\circ}$.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Mol.-Gew. Ber. 117. Gef. I. 116, II. 116.

Pyrrocolin und Aldehyde.

Manche aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, reagiren unter Erwärmung mit der Base, wobei eine dunkelblaue, feste Masse entsteht. Als zweckmäßiger erwies es sich, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Hierzu wurde 1 g Pyrrocolin in 20 ccm Alkohol gelöst und 1 g Aldehyd hinzugefügt. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich ein grauweißer, körniger Niederschlag aus, der in Alkohol kaum löslich ist, sich aber in Pyridin leicht löst. Aus der Pyridinlösung fällt Alkohol ein anfangs farbloses, krystallinisches Pulver, das sich aber an der Luft sehr schnell dunkelblau färbt. Bei schnellem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol gelingt es meistens,

die Präparate noch beinahe farblos in den Exsiccator zu bringen, doch färben sie sich auch in trockenem Zustande allmählich an der Oberfläche blau.

Benzal-di-pyrrocolin, $C_6H_5 \cdot CH(C_8H_6N)_2$, aus Pyrrocolin und Benzaldehyd. Schmp. 210—212°. Die Verbindung verwandelt sich, ebenso wie die folgenden, beim Schmelzen in eine tiefblaue, dicke Flüssigkeit.

0.1866 g Subst.: 0.5861 g CO_2 , 0.0991 g H_2O . — 0.1804 g Subst.: 13.1 ccm N (18°, 774 mm).

$C_{23}H_{18}N_2$. Ber. C 85.7, H 5.6, N 8.7.

Gef. » 85.6, » 5.9, » 8.5.

p-Methylbenzal-di-pyrrocolin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_8H_6N)_2$, aus Pyrrocolin und *p*-Toluyaldehyd. Schmp. 92°.

0.1848 g Subst.: 0.5842 g CO_2 , 0.1063 g H_2O . — 0.2250 g Subst.: 15.9 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85.7, H 5.9, N 8.3.

Gef. » 86.1, » 6.4, » 8.2.

Cinnamal-di-pyrrocolin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_8H_6N)_2$. Die Abscheidung aus der alkoholischen Lösung der beiden Reagenzien ist hier eine sehr geringe, und erst beim Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade hinterbleibt das jetzt in Alkohol unlösliche Kondensationsprodukt, das aus der Pyridinlösung durch Alkohol als gelbes Krystallpulver gefällt wird. Die Verbindung schwärzt sich oberhalb 200° und verwandelt sich allmählich in eine schwarzblaue Flüssigkeit.

0.1252 g Subst.: 0.3945 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .

$C_{25}H_{20}N_2$. Ber. C 86.2, H 5.7.

Gef. » 85.9, » 6.0.

Fural-di-pyrrocolin, $C_4H_3O \cdot CH(C_8H_6N)_2$, aus Furfural und Pyrrocolin. Furfural reagiert von allen angewandten Aldehyden am schnellsten. Schon nach einigen Minuten beginnt die alkoholische Lösung sich zu trüben unter Abscheidung eines gelben Niederschlages. Aus der Pyridinlösung fällt die Verbindung durch Alkohol nahezu weiß, wird aber an der Luft sehr schnell blau. Schmp. 148—149°.

0.1829 g Subst.: 0.5396 g CO_2 , 0.0879 g H_2O . — 0.2063 g Subst.: 16.1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. C 80.8, H 5.1, N 9.0.

Gef. » 80.4, » 5.3, » 8.8.

Piperonal-di-pyrrocolin, $CH_2:O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(C_8H_6N)_2$, aus Piperonal und Pyrrocolin. Hier tritt die Reaktion in alkoholischer Lösung nicht ein. Das Gemisch der beiden Substanzen wurde daher ohne Alkoholzusatz auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie zunächst schmelzen und sich nach kurzer Zeit in eine dunkle, feste Masse verwandeln. In Pyridin löst sie sich mit dunkelblauer Farbe. Alkohol fällt aus der Pyridinlösung ein hellgelbes Pulver, das zwischen 145° und 150° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmilzt.

0.1954 g Sbst.: 12.4 ccm N (21° , 760 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.2.

Chloral-pyrrocolin, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_8H_9N$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 g Pyrrocolin und 2 g Chloral-hydrat in 10 g Alkohol gelöst. Eine freiwillige Ausscheidung findet nicht statt, aber am nächsten Tage scheiden sich auf Wasserzusatz aus der Lösung farblose Blättchen ab, die sich aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisieren lassen. Schmp. 92° . Die Verbindung ist ebenfalls gegen den Luftsauerstoff empfindlich, indem sie sich allmählich an der Oberfläche blau färbt.

0.1921 g Sbst.: 0.3221 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1327 g Sbst.: 5.8 ccm N (21° , 779 mm). — 0.1825 g Sbst.: 0.2975 g AgCl.

$C_{10}H_8Cl_3ON$. Ber. C 45.4, H 3.0, N 5.3, Cl 40.2.

Gef. » 45.7, » 3.4, » 5.1, » 40.2.

Dihydro-pyrrocolin, C_8H_9N .

Von den verschiedenen Methoden der Reduktion führte nur die mit Natrium und Alkohol zum Ziele. Da die reduzierte Verbindung gegen Säuren sehr empfindlich ist und sich beim Erwärmen mit Salzsäure in einen festen roten Körper umwandelt, so wurde sie in der Weise isoliert, daß nach dem Eintragen des Natriums und beendeter Reaktion die alkoholisch-alkalische Lösung stark mit Wasser verdünnt wurde. Hierbei scheidet sich das Dihydro-pyrrocolin als Öl aus, das mit Äther aufgenommen werden kann. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Das Dihydro-pyrrocolin siedet bei $198-199^{\circ}$ (754 mm). Es ist ein farbloses Öl von aromatischem Geruch und schwach blauer Fluorescenz. $d_4^{20} = 1.0211$.

I. 0.1582 g Sbst.: 0.4659 g CO_2 , 0.1133 g H_2O . — II. 0.1263 g Sbst.: 0.3742 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — III. 0.2189 g Sbst.: 23 ccm N (22° , 754 mm). — IV. 0.2665 g Sbst.: 27.6 ccm N (22° , 754 mm).

C_8H_9N . Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 80.3, 80.7, » 8.0, 7.9, » 11.8, 11.7.

Die Verbindung besitzt die im theoretischen Teil angegebenen Eigenschaften. In Säuren löst sie sich nicht, sondern wird durch sie zersetzt. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so fällt ein weißer krystallisierter Niederschlag, der sich oberhalb 90° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.1859 g Sbst.: 3.4 ccm N (19° , 770 mm).

$C_8H_9N, 2HgCl_2$. Ber. N 2.1. Gef. N 2.1.

Mit Aldehyden kondensiert sich die Dihydroverbindung ebenso wie Pyrrocolin, doch erfolgt die Reaktion nicht in alkoholischer Lösung, sondern beim Erwärmen des Dihydro-pyrrocolins mit Aldehyd

auf dem Wasserbade. Diese Verbindungen sind nicht so empfindlich wie die Aldehyd-Kondensationsprodukte des Pyrrocolins, sondern halten sich an der Luft unverändert.

Benzal-*bis*-dihydropyrrocolin, $C_6H_5 \cdot CH(C_8H_8N)_2$. Das Reaktionsprodukt ist eine dunkelblau gefärbte Masse. Aus der Lösung in Pyridin fällt Alkohol einen krystallinischen Niederschlag, der nach Entfernung der tiefgefärbten Mutterlauge und dem Auswaschen mit Alkohol fast weiß zurückbleibt. Durch nochmaliges Lösen in Pyridin und Füllen mit Alkohol wurde er gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei $118-120^\circ$ zu einer undurchsichtigen tiefdunklen Flüssigkeit.

0.1840 g Sbst.: 0.5737 g CO_2 , 0.1071 g H_2O .

$C_{23}H_{22}N_2$. Ber. C 84.7, H 6.7.

Gef. » 85.0, » 6.6.

Fural-*bis*-dihydropyrrocolin, $C_4H_3O \cdot CH(C_8H_8N)_2$. Das Gemisch von Furfurol und Dihydropyrrocolin verwandelt sich auf dem Wasserbade in eine dunkelrote, feste Masse. Aus der Pyridinlösung fällt Alkohol einen rötlichen Niederschlag, der durch Auswaschen mit Alkohol farblos erhalten wird. Schmp. 132° .

0.2183 g Sbst.: 15.8 ccm N (16° , 765 mm).

$C_{21}H_{20}ON_2$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.5.

α, γ -Lutidin und Essigsäureanhydrid.

Chemisch reines α, γ -Lutidin setzt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in analoger Weise um wie α -Picolin:



Die Verbindung $C_{13}H_{13}O_2N$, die in viel geringerer Ausbeute erhalten wird als das Picolid, stellt dessen höheres Homologes dar und ist als Methyl-picolid zu betrachten. Es ist dem Picolid sehr ähnlich, schmilzt bei 180° und besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Aus sehr viel heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren, fällt aber dann nicht in den langen, feinen Nadeln des Picolids, sondern in farblosen, rhombischen Tafeln aus.

0.1399 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.0798 g H_2O . — 0.1231 g Sbst.: 6.85 ccm N (24° , 759 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.5, H 6.0, N 6.5.

Gef. » 72.2, » 6.4, » 6.4.

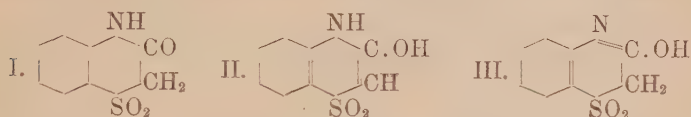
Hrn. Dr. Köhler bin ich für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

97. M. Claaß: Über Sulfazonfarbstoffe¹⁾.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Als Sulfazon bezeichne ich, in Verfolg einer früher angekün-
digten Versuchsreihe²⁾, das innere Anhydrid, das Lactam der
o-Amidobenzol-sulfoessigsäure der Formel I, welches wohl
richtiger durch die tautomeren Formeln II und III wiederzugeben ist.



Heterocyclische Verbindungen mit einem Sulfurylradikal als Ring-
glied sind nur vereinzelt bekannt, unbekannt sind solche in der
Chinolinreihe. Das Ketoderivat eines solchen Sulfuryl-chinolins oder
eines Benzosulfazins stellt das Sulfazon dar.

Der aktivierende Einfluß der Sulfuryl-Gruppen in aliphatischer
Bindung ist bekanntlich lange fraglich gewesen.

Während es Michael gelang, den Phenyl-sulfon-essigester,
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu dialkylieren, konnten Kötze und Harzer³⁾
dasselbe am Phenylsulfon-aceton, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, nach-
weisen. Letztere zeigten weiter, daß das Radikal SO_2 in der ali-
phatischen Gruppierung $SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2$ nicht aktivierend, in der Grup-
pierung $SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ aber weit geringer aktivierend wirkt als die
Gruppe CO .

In aromatischer Bindung scheinen die Verhältnisse, soweit es die
Gruppierung im Sulfazon betrifft, ganz anders zu liegen. Im Sulfazon
sind die Methylenwasserstoffe derart beweglich, daß sie zu den ver-
schiedensten Austauschreaktionen befähigt werden. Über diese Reak-
tionsvorgänge soll im Zusammenhange später berichtet werden.

Zunächst ist die Reaktivität gegenüber Diazoniumsalzen und
damit die Verwendbarkeit als Azokomponente studiert worden.

Während das dem Sulfazon analog gebaute Thiazon (an Stelle
der Sulfogruppe nur Schwefel) mit Diazoniumsalzen nicht kuppelt,
entstehen aus dem Sulfazon in alkalischer oder neutraler Lösung
momentan Azofarbstoffe. Diese Klasse von Farbstoffen, für welche

¹⁾ Das Herstellungsverfahren dieser Farbstoffklasse ist am 12. Januar
1912 zum Patent angemeldet worden.

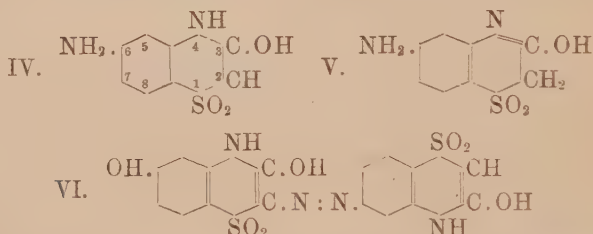
²⁾ Claaß, A. 380, 304 [1911]. ³⁾ J. pr. [2] 60, 96 [1899].

⁴⁾ Dissertation Göttingen: Über die Reaktivität des Sulfuryls, ein Beitrag
zur Kenntnis der sogenannten negativen Radikale.

ich die Bezeichnung »Sulfazon-Farbstoffe« vorschlage, unterscheidet sich von analogen Azofarbstoffen durch ihre apparten Nüancen. Je nach der Wahl der aktiven Komponente sind Farbtöne von gelb, braun, orange, rotbraun, bordeaux usw. zu erhalten.

Von den gewöhnlichen Azokomponenten, (Phenolen, Naphtholen, Aminen) unterscheidet sich das Sulfazon durch seine Sonderheit der Bindung im Pyridinkern. Gegenüber der normalen konjugierten Ringbindung weist das Sulfazon chinoide Bindungen auf (Formel II und III), von denen der Hydrazoform der Farbstoffe wohl die der Formel III zukommen dürfte.

Die Anzahl der Sulfazon-Farbstoffe wird noch um ein Beträchtliches vermehrt, wenn das Sulfazon durch Einführung einer Amidogruppe (Formel IV und V) zu einer aktiven Kupplungskomponente umgewandelt wird. So gewonnene Farbstoffe ziehen auf Baumwolle substantiv, in Farbe und Nüance abhängig von der passiven Komponente.



Der Umstand, daß das Amido-sulfazon sowohl diazotierbar als auch kupplungsfähig ist, läßt die Möglichkeit von Disazo-, Trisazo- und Tetrazo-Farbstoffen zu, wodurch die Zahl der Sulfazon-Farbstoffe einen sehr großen Umfang annimmt.

Wird diazotierte Amidosulfazon-Lösung mit Alkali übersättigt, so koppelt das Sulfazon in sich, und es entsteht nach dem Verkochen der restlichen Diazogruppe ein saurer Woll-Farbstoff von gelbgrünbrauner Nüance (Formel VI).

Zur Synthese des Sulfazons wurde zunächst versucht, die bereits beschriebene¹⁾ *o*-Nitrobenzol-sulfinsäure bzw. deren Natriumsalz mit Monochlor-essigsäure zu kondensieren und eine Sulfonessigsäure der Formel IX zu gewinnen. Es war aber infolge des stark acidifizierenden Einflusses der *ortho*-ständigen Nitrogruppe eine Umsetzung, wie sie bei nicht nitrierten Sulfinsäuren glatt gelingt, in der gewünschten Weise hier nicht zu ermöglichen. Ebenso reaktionslos verhielt sich auch die *o*-Amidobenzol-sulfinsäure²⁾ gegenüber

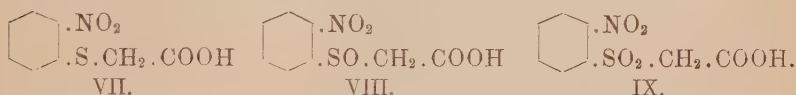
¹⁾ Claaß, A. 380, 312 [1911].

²⁾ Ibid. S. 309.

Chloressigsäure. Auch die Einwirkung von *o*-Nitrobenzol-sulfochlorid auf Natriummalonester führte nicht zur gesuchten *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure; es entstand, wie man auch die Reaktion leiten mochte, stets infolge zweimaligen Eintritts des Sulforestes in die Methylengruppe und der dadurch herbeigeführten Abspaltung beider Carboxyle das Dinitro-diphenyl-disulfo-methan der Formel



Relativ leicht und mit recht guten Ausbeuten gelingt dagegen die Synthese über das *o*-Nitro-thiophenol, das, in alkalischer Lösung mit Monochlor-essigsäure kondensiert, die Nitrophenyl-thioglykolsäure (Formel VII) bildet, die dann in Eisessiglösung mit



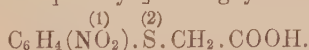
verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in die Thionylverbindung (Formel VIII) übergeht oder, mit Perhydrol behandelt, die Sulfon-essigsäure (Formel IX) liefert.

Mit sauren Reduktionsmitteln behandelt, erfolgt dann glatt Ringschluß zum Sulfazon (Formel I).

Geht man vom 1.3-Dinitro-4-thiophenol, das aus 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol erhältlich ist, aus und verfolgt denselben Weg, so erhält man das braun gefärbte 6-Amino-sulfazon (Formel IV).

Experimenteller Teil.

[*o*-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure, .



30 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid¹⁾ werden am Rückfluß mit 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Anteilen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 14 g Natriumsulfid und 8 g Ätznatron versetzt. Das Disulfid geht in kurzer Zeit mit dunkelrotbrauner Farbe als Mercaptid in Lösung. Die Lösung wird mit $\frac{1}{2}$ l warmen Wassers verdünnt, gut durchgeschüttelt, abgekühlt und filtriert.

Das klare Filtrat wird mit einer mit 12 g Natriumcarbonat neutralisierten Lösung von 20 g Monochlor-essigsäure in ca. 100 g Wasser versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit gelinde erwärmt, wobei ein Farbumschlag nach gelbbraun bemerkbar wird. Nach

¹⁾ J. pr. [2] 66, 551 [1902].

dem Abkühlen wird die Thioglykolsäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Kongoreaktion gefällt und nach einigem Stehen abgenußt. Zur Reinigung wird die Säure nochmals in Soda gelöst und das Filtrat abermals mit Säure gefällt. Die so gewonnene Säure ist zur Weiterverarbeitung rein genug. Ausbeute $25 \text{ g} = 80\%$ der Theorie.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Säure gelbbraune, haarfeine Nadelchen vom Schmp. $163\text{--}164^\circ$.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. Von Soda wird sie mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, durch Erwärmen mit Natronlauge schnell zersetzt.

0.1279 g Sbst.: 0.2120 g CO_2 , 0.0403 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 7.0 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 45.07, H 3.28, N 6.57.
Gef. » 45.20, » 3.50, » 6.66.

o-Nitro-phenyl-thionyl-essigsäure,

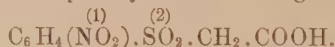


2 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit $60\text{--}80 \text{ ccm}$ 3-proz. Wasserstoffsperoxyd 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der eingedampften Lösung krystallisiert die Sulfoxyd-essigsäure nach längerem Stehen in schwach gelbgefärbten, harten, flachen Spießen vom Zers.-Schmp. $185\text{--}186^\circ$. Von Soda wird die Säure mit schwach gelber Farbe aufgenommen; sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in der Wärme, leicht löslich in Eisessig und in heißem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Ausbeute 1.2 g .

0.2155 g Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.0630 g H_2O . — 0.1733 g Sbst.: 9.6 ccm N (20.9° , 760 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NS}$. Ber. C 41.96, H 3.05, N 6.11.
Gef. » 42.22, » 3.27, » 6.30.

o-Nitro-phenyl-sulfo-essigsäure,



45 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in $100\text{--}150 \text{ ccm}$ Eisessig gelöst und mit 50 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs braune Lösung hellgelb oder fast farblos geworden ist. Mit Wasser versetzt, krystallisiert die Säure nach längerem Stehen

in glänzenden, weißen Prismen vom Schmp. (ohne Zersetzung) 173—174° aus. Ausbeute 37—40 g = ca. 77 % der Theorie.

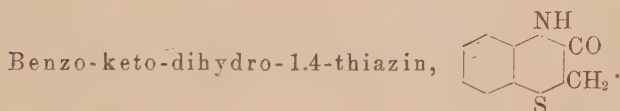
Bei längerem Erwärmen, besonders in verdünnter Lösung, wird Kohlensäure abgespalten, und es entsteht das Methylsulfon. Es ist deshalb zweckmäßig, die Säure in Soda aufzunehmen und sie durch Filtrieren von etwa gebildetem Sulfon zu trennen.

Die Säure ist in Soda farblos löslich; sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, aus welchem sie am besten umkrystallisiert wird, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

0.2478 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.2441 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 759 mm).

C₈H₇O₆NS. Ber. C 39.18, H 2.85, N 5.71.

Gef. » 39.31, » 2.82, » 5.90.



5 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Erwärmen in kleinen Portionen mit Zinkstaub versetzt, bis die Lösung farblos geworden und eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Die warm filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten ausgeäthert und der Ätherrückstand aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 176°¹⁾. Ausbeute 4 g.

0.1318 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1191 g Sbst.: 8.7 ccm N (15.4°, 765 mm).

C₈H₇ONS. Ber. C 58.19, H 4.24, N 8.49.

Gef. » 58.73, » 4.56, » 8.59.

Sulfazon. (Formel I.)

30 g *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure werden in ca. 300 ccm 50-proz. Essigsäure heiß gelöst und in kleinen Anteilen mit 25—26 g Zinkstaub versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit ebenso viel Wasser verdünnt und mit fester Soda übersättigt. Nach 24 Stunden wird die Zinkfällung scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht und mit siedendem Alkohol nachgewaschen. Das alkoholische Filtrat wird mit gleichen Teilen Wasser

¹⁾ Unger, B. **30**, 607 [1897], gibt den Schmelzpunkt auf 179° an, hat das Thiazin aber durch Kondensation von *o*-Aminothiophenol mit Bromessigsäure erhalten.

versetzt, wodurch das Sulfazon nach einiger Zeit in glänzenden, braun gefärbten Blättchen auskrystallisiert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 207—208°. Ausbeute 15 g.

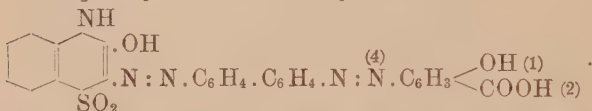
Das Sulfazon ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Äther, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigsäure. Lauge löst mit dunkelbrauner Farbe, Soda löst nicht. Eisenchlorid gibt keine Färbung. In alkalischer Lösung kuppelt das Sulfazin mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen.

0.2103 g Sbst.: 0.3745 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.2219 g Sbst.: 13.5 ccm N (16.1°, 758 mm).

C₈H₇O₃NS. Ber. C 48.73, H 3.55, N 7.10.

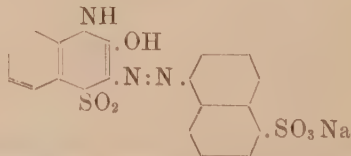
Gef. » 48.57, » 3.95, » 7.06.

4-Diphenyl-disazo-salicylsäure-sulfazon,



3.7 g Benzidin wurden in 10 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser heiß gelöst und auf 5° abgekühlt, dann mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 30 g Wasser bei 5° bis zur Stärkereaktion diazotiert. Diese Lösung wird in eine auf 5° abgekühlte Lösung von 3 g Salicylsäure und 3 g Soda in 60 g Wasser unter Umrühren hineingegossen. Falls gegen das Ende der Reaktion die Mischung sauer wird, ist noch etwas Soda hinzuzufügen. In diese Mischung gießt man unter kräftigem Rühren allmählich eine alkalische Lösung von 4 g Sulfazon hinein. Es scheidet sich momentan ein schwarzer Farbstoff ab. Nach einiger Zeit wird mit Essigsäure angesäuert, die Farbsäure abgenutscht und auf Ton getrocknet. Die Farbsäure stellt ein in starker Lauge und in Alkohol lösliches dunkelbraunes Pulver dar. Ausbeute 9 g. In verdünnter Lauge und viel heißem Wasser ist die Farbsäure schwer löslich. Kochsalz scheidet den Farbstoff aus wäßriger Lösung vollständig ab. Der Farbstoff färbt aus 10-proz. Bade Baumwolle direkt hochleuchtend goldorange. Das Bad wird dabei nicht erschöpft.

α-Naphthalin-5-sulfosäure-1-azo-sulfazon (Natriumsalz),

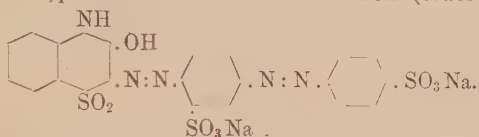


1.1 g α-Naphthylamin-5-sulfosäure (Laurentsche Säure) werden mit der erforderlichen Menge Alkali in 15 ccm Wasser gelöst, 0.35 g Natriumnitrit hinzugefügt und auf 5° abgekühlt. In diese Lösung wird eine ebenfalls gekühlte Mischung von 0.4 ccm Schwefelsäure in 5 ccm Wasser unter Rühren

eingetragen. Die Diazoverbindung scheidet sich zum größten Teil sofort unlöslich ab. Diese Mischung wird nach einiger Zeit in eine Lösung von 1 g Sulfazon in 1 ccm 35-proz. Natronlauge und 25 ccm Wasser hineingegossen. Es entsteht eine dunkelbraungelbe Farbstofflösung. Durch Zusatz von Kochsalz wird der sehr leicht lösliche Farbstoff ausgesalzen und dann auf Ton getrocknet. Dunkelbraunes Pulver, färbt Wolle je nach der Konzentration hell- bis braungeib. Das 2-proz. Bad wird ziemlich erschöpft.

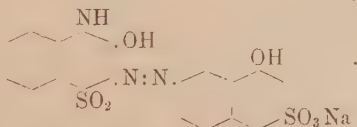
Seide wird schön goldgelb mit Metallglanz gefärbt.

Azo-benzol-*o*,*p'*-disulfosäure-azo-sulfazon (Natriumsalz).



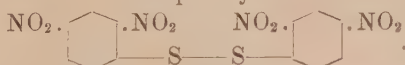
2.3 g sulfanilsaures Natrium und 0.7 g Natriumnitrit werden in 15 ccm Wasser gelöst, stark gekühlt und in eine ebenfalls gekühlte Mischung von 1.7 g Schwefelsäure und 10 ccm Wasser eingegossen. Es entsteht eine Suspension der Diazosulfanilsäure. Nach einiger Zeit wird eine Lösung von 2 g *o*-amido-benzolsulfonsaurem Natrium in 25 ccm Wasser hinzugegossen und mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird mit Soda alkalisch gemacht, 0.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und eine eiskalte Mischung von 5.5 g konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) und 50 ccm Wasser eingerührt. Nach zweistündigem Stehen wird eine schwach alkalische Lösung von 2 g Sulfazon in 20 ccm Wasser eingetragen. Der Farbstoff wird ausgesalzen und getrocknet. Rotbraunes Pulver, färbt Wolle schön rotorange, ebenso Seide schön lachsfarbig.

8-Naphthol-6-sulfosäure-2-azo-sulfazon (Natriumsalz),



Die eisgekühlte Lösung von 2.4 g 2.8-Amino-naphthol-6-sulfosäure, der erforderlichen Menge Soda und 0.7 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser werden in eine eisgekühlte Mischung von 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser eingerührt. Nach einiger Zeit wird die Lösung in eine alkalische Lösung von 2 g Sulfazon in 25 ccm Wasser eingegossen. Der Farbstoff wird ausgesalzen und getrocknet. Braunes Pulver, färbt Wolle gelbbraun, zieht auf Baumwolle substantiv mit violettbrauner Farbe.

1.3, 1'.3'-Tetranitro-diphenyl-4.4'-disulfid¹⁾,

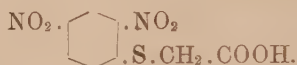


100 g 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 150 ccm Alkohol gelöst; in diese Lösung wird eine solche von 60 g Natrium-

¹⁾ vergl. Beilstein II, 816.

sulfid ($\frac{1}{4}$ Mol.) und 8 g Schwefel ($\frac{1}{4}$ Mol.) in 250 ccm Alkohol allmählich eingetragen. Es findet heftige Einwirkung statt, welche Kühlung notwendig macht. Die Umsetzung erfolgt momentan. Das Disulfid scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch etwa eine Stunde am Rückfluß, läßt erkalten und nutscht ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, wäscht man tüchtig, zur Entfernung des Kochsalzes, mit Wasser aus. Man erhält so das Disulfid in vollständig reinem Zustande. Ausbeute 90 g, fast quantitativ. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das fast in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich ist. Beim Schmelzen explodiert es heftig bei 303° .

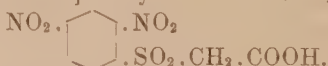
1.3-Dinitro-phenyl-4-thioglykolsäure,



20 g Tetranitro-diphenyldisulfid werden mit 60 ccm Alkohol am Rückfluß erwärmt und durch Hinzufügen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Natriumsulfid und 3 g Ätznatron in Lösung gebracht. Die tiefbraun gefärbte Lösung wird mit ca. 300 ccm Wasser verdünnt und dann mit einer Lösung von 10 g Monochlor-essigsäure in 6 g Soda (bis zur alkalischen Reaktion) in 30 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Kochsalz versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, bis der Äther fast farblos bleibt. Durch Abdestillieren kann der Äther zum erneuten Ausschütteln verwendet werden.

Der Ätherrückstand beträgt 23—25 g ziemlich reiner Thiosäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kleine gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 160° . Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig. Alkohol, Aceton, löslich in Äther, auch in Wasser. Die Lösungen sind intensiv braungelb gefärbt.

1.3-Dinitro-phenyl-4-sulfo-essigsäure,



30 g Dinitrophenyl-thioglykolsäure werden in 60 ccm Eisessig warm gelöst und mit 30—40 ccm Perhydrol solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs tief braungelbe Farbe in weingellb übergegangen ist. Auf Wasserzusatz wird die Lösung milchig trübe und scheidet eine zähe, halbsteife Masse ab, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisiert, sondern zu einer lackartigen, gelben Masse

eintrocknet. Erwärmt man die essigsäure Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit, so spaltet die Säure allmählich Kohlensäure ab unter Ausscheidung gelblich weißer Plättchen, des Sulfons $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^{(1)}(\text{NO}_2)^{(3)}.\text{SO}_2^{(4)}.\text{CH}_3$. Dieses Sulfon ist in Äther, Alkohol und Wasser unlöslich, leicht löslich in Aceton und siedendem Eisessig, woraus es umkrystallisiert wohlausgebildete Stäbchen vom Schmp. 185° darstellt.

0.1703 g Sbst.: 0.2136 g CO_2 , 0.0413 g H_2O . — 0.1553 g Sbst.: 15.1 ccm N (22.1° , 767 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 34.14, H 2.44, N 11.38.

Gef. » 34.21, » 2.71, » 11.12.

Die Säure ließ sich in keiner Weise in reinem Zustande isolieren. Durch Zugabe von Bleiacetatlösung führt man sie am besten ins Bleisalz über, das als unlöslicher, hellgelber Niederschlag ausfällt und abgenutscht wird. Aus Eisessig-Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dieses Bleisalz feine, gelbe Nadelchen von ganz eminent bitterem Geschmack. Die Ausbeute an Bleisalz ist fast quantitativ; sie beträgt 40 g — Theorie 45 g.

6-Amido-sulfazon (Formel IV).

Die Reduktion der Dinitrophenyl-sulfoessigsäure muß anders geleitet werden als die oben beschriebene Reduktion der Mononitrosäure. Versuche, mit Eisen oder Zink zu reduzieren, das Metall mit Soda auszufällen und aus dem abgesaugten Niederschlage das Sulfazon durch Alkohol zu extrahieren, schlugen fehl. Glatt und mit ziemlich befriedigender Ausbeute gelingt die Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

15 g Bleisalz werden mit 120 g 18-prozentiger Salzsäure und 28 g Zinn gelinde erwärmt, bis Reaktion eintritt. Unter starker Selbsterwärmung verläuft sie, so daß Kühlung angebracht ist.

Vom ausgeschiedenen Chlorblei wird abfiltriert, mit viel Wasser (ca. 1 l) verdünnt und die so erhaltene klare Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Nach Entfernung des Schwefelzinns wird das farblose Filtrat eingedampft, das allmählich mit zunehmender Konzentration eine dunkelbraune Farbe annimmt. Nach längerem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat des Amido-sulfazons in braunen, flachen Prismen aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen rein sind.

Die freie Base fällt als brauner Niederschlag durch Sodalösung aus. In Ätzalkalien löst sie sich leicht mit brauner Farbe. Bei 280° zersetzt sie sich plötzlich. In Alkohol schwer löslich, scheidet sie sich amorph ab. Die Base ist leicht diazotierbar; die Diazolösung

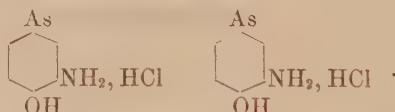
hat eine gelbe Farbe; mit Aminen und Phenolen kuppelt sie zu Azofarbstoffen von sehr verschiedener Farbe, je nach der Art der passiven Komponente. Mit tetrazotiertem Benzidin entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff, der nochmals diazotiert und mit Naphthol gekuppelt einen kastanienbraunen Farbstoff liefert von starker Farbkraft.

98. P. Ehrlich und A. Bertheim: Über das salzsaure 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol¹⁾ und seine nächsten Verwandten²⁾.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Spéyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. März 1912.)

4-Oxy-phenyl-arsinsäure, sowie ihr Reduktionsprodukt, das *p*-Arseno-phenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, vermochten, wie der eine von uns beobachtet hatte, bei Mäusespirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszuüben. In dem Bestreben, diese spirillocide Wirkung maximal zu steigern, dabei aber gleichzeitig die Schädlichkeit für den spirillenträgenden Organismus, »die Organotropie«³⁾, auf ein Minimum herabzudrücken, haben wir in engster Fühlung mit den Tierversuchen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hata ausführte, die Atomgruppierung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}$ in mannigfaltigster Weise variiert. Von allen hierbei synthetisierten und biologisch erprobten Derivaten erfüllte die gestellten Bedingungen bisher am besten das salzsaure 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol,



In ihm wurde ein wirklicher Heilstoff gegen die schweren Spirillosen des Menschen, insbesondere die Lues, ferner Framboesie und Recurrens, gefunden. Da die medizinisch-biologischen Einzelheiten und Ergebnisse bereits ausgiebig gewürdigt sind, so genügt

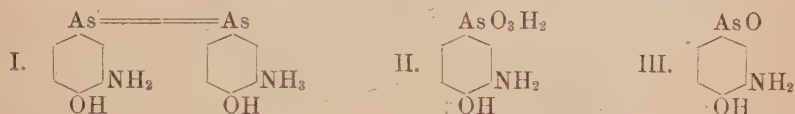
¹⁾ Unter der geschützten Marke »Salvarsan« von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in den Handel gebracht.

²⁾ Vergl. die D. R.-P. der Farbwerke Höchst 224953 vom 10. 6. 09 [6. 8. 10], C. 1910, II, 701 und 235391 vom 3. 11. 09 [10. 6. 11], C. 1911, II, 172.

³⁾ Vergl. B. 42, 20 u. ff. [1909].

es, an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur hinzuweisen¹⁾. Mit der Chemie des Präparates sollen sich die folgenden Zeilen befassen.

Das Ausgangsmaterial für die Bereitung des Salvarsans bildet die 3-Nitro-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure²⁾. Sie erleidet unter der Einwirkung starker Reduktionsmittel gleichzeitig an der Nitrogruppe und am Arsensäurerest Reduktion und geht in 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-1.1'-arsenobenzol (I) (Diamino-arsenophenol), die Base des Salvarsans, über. Hierbei treten also keinerlei



Zwischenprodukte in die Erscheinung. Man kann aber auch den Reduktions-Prozeß in mehreren getrennten Phasen durchführen. So entsteht durch partielle Reduktion der Nitrophenol-arsinsäure die 3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure (II). Behandelt man diese mit gelinden Reduktionsmitteln, so erhält man 3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsenoxyd (III). Bei weiterer Reduktion derselben, ebenso auch bei Einwirkung stärkerer Reduktionsmittel auf die Amino-oxy-phenylarsinsäure, resultiert dann schließlich wieder Diamino-dioxy-arsenobenzol. Umgekehrt geht letzteres durch Oxydation zunächst in Amino-oxy-phenyl-arsenoxyd, dann weiter in Amino-oxy-phenylarsinsäure über.

Experimentelles.

3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure (II).

Die partielle Reduktion der Nitro-oxy-phenylarsinsäure zur Amino-arsinsäure kann mit Natriumamalgam in früher beschriebener Weise³⁾ bewerkstelligt werden.

Eine Lösung von 31.6 g Nitrophenol-arsinsäure in 600 ccm Methylalkohol wird mit 840 g 4-prozentigem Natriumamalgam unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nun destilliert man den Alkohol möglichst vollständig ab, nimmt den Rückstand mit 120 ccm Wasser auf, trennt vom Quecksilber und versetzt mit 150 ccm Salzsäure (D. 1.19). Am nächsten Tage wird von ausgeschiedenen Verunreinigungen, Kochsalz usw. abgesaugt, das Filtrat mit Tierkohle gekocht und nach abermaligem Filtrieren mit 10/1-n. Natronlauge versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwindet, während sie auf Lackmus noch stark sauer ist. Hierbei beginnt die Amino-

¹⁾ Vergl. Ehrlich-Hata, Chemotherapie der Spirillosen.

²⁾ Benda und Bertheim, B. 44, 3445 [1911]; Benda, B. 44, 3449 [1911].

³⁾ A. Bertheim, B. 41, 1657 [1908]; Bertheim und Benda, B. 44, 3299 [1911].

oxy-phenyl-arsinsäure sich schön krystallinisch abzuscheiden; zur Vervollständigung der Fällung gibt man noch ca. 25 ccm Eisessig zu, saugt nach völligem Erkalten das — meist etwas gefärbte — Produkt ab, wäscht mit Wasser kochsalzfrei und trocknet im Exsiccator. Ausbeute bis zu 87% der Theorie¹⁾.

Da die Substanz sich nicht gut umkrystallisieren läßt, wurde sie zur Analyse folgendermaßen gereinigt: Man löste 2.3 g in 20 ccm Wasser und 5.2 ccm Salzsäure (D. 1.12), kochte kurz mit Tierkohle auf und fällte das Filtrat mit 5.5 g krystallisiertem Natriumacetat, gelöst in 10 ccm Wasser. Das so erhaltene Produkt war fast weiß und gab nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator folgende Zahlen:

0.1727 g Subst.: 0.1943 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1392 g Subst.: 7.5 ccm N (18°, 712 mm). — 0.2226 g Subst.: 0.1476 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NAs}$ (233). Ber. C 30.90, H 3.43, N 6.01, As 32.19.

Gef. » 30.68, » 3.72, » 5.92, » 32.01.

Amino-oxy-phenyl-arsinsäure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser; auch in heißem Wasser löst sie sich nur wenig und scheidet sich beim Erkalten langsam in kleinen Prismen wieder ab. In organischen Lösungsmitteln ist sie ebenfalls sehr wenig löslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden, während sie im Überschuß der letzteren löslich ist. Im Schmelzrohr erhitzt, färbt sie sich oberhalb 170° allmählich dunkler und zersetzt sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt.

Amino-oxy-phenyl-arsinsäure besitzt ferner reduzierende Eigenschaften: sie reduziert Tollenssche Silberlösung in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort. Ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft gelb bis braun, auf Zusatz von ein wenig Natriumhypochlorit tiefdunkel olivgrün; die Lösung in verdünnter Mineralsäure wird durch einen Tropfen Kaliumbichromat schön rot gefärbt.

Das Mono-natriumsalz der Amino-phenol-arsinsäure wird erhalten durch Lösen der Säure in der erforderlichen Menge $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und vorsichtige Fällung mit Alkohol. Es in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich und enthält ein oder zwei Mole Krystallwasser.

1.3402 g Subst.: 0.0922 g Gew.-Verl. (bei 115°).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NAsNa}$, 1 aq (273). Ber. H_2O 6.60. Gef. H_2O 6.88.

Ein anderes Präparat ergab:

1.0813 g Subst.: 0.1430 g Gew.-Verl. (bei 115°).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NAsNa}$, 2 aq (291). Ber. H_2O 12.37. Gef. H_2O 13.22.

¹⁾ Sowohl Quantität als Qualität des Produkts werden günstig beeinflusst, wenn das Natriumamalgam aus reinem Quecksilber und frisch bereitet wird.

3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsenoxyd (III).

Die Darstellung dieser Substanz aus der entsprechenden Arsin-säure verläuft analog der Bereitung des 4-Amino-phenyl-arsenoxys aus 4-Amino-phenyl-arsinsäure¹⁾; doch arbeitet man zweckmäßig in salzsaurer und weniger verdünnter Lösung.

46.8 g Amino-phenol-arsinsäure werden in 360 ccm Wasser und 208 ccm Salzsäure (D. 1.12) gelöst, 10 g Jodkalium zugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur schwellige Säure in mäßigem Strom bis zur annähernden Sättigung eingeleitet. Unter Rühren und guter Kühlung gibt man jetzt tropfenweise konzentriertes Ammoniak zu, bis die Reaktion eben deutlich alkalisch wird. Ein Teil des Reaktionsprodukts ist nun bereits abgeschieden; zur Vervollständigung der Fällung setzt man noch 220 g Kochsalz zu, rührt gut durch, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn, ohne vorher auszuwaschen, auf Tonplatten im Exsiccator.

Das so erhaltene Amino-oxy-phenyl-arsenoxyd, ein weißes oder schwach rötlich bezw. violett gefärbtes Pulver, ist ein Rohprodukt und enthält wechselnde, aber stets beträchtliche Mengen Kochsalz. Um den Gehalt an reiner Arsenoxydverbindung schnell zu ermitteln, kann man das Präparat mit Jod titrieren, ähnlich wie für *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd angegeben²⁾; nur muß man hier in schwach mineralsaurer Lösung³⁾ arbeiten.

0.5268 g rohes Aminophenol-arsenoxyd wurden mit 12.5 ccm $\frac{n}{1}$ -Salzsäure zu 25 ccm gelöst und je 10 ccm der Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit 200 ccm Wasser, der Titration mit $\frac{n}{20}$ -Jod unterworfen. Verbraucht 28.7 ccm $\frac{n}{20}$ -Jod; es berechnete sich daraus, daß dieses Rohprodukt 67.76 % reines Aminophenol-arsenoxyd oder 25.54 % As enthält.

Zur Kontrolle der Titration wurde der Arsengehalt noch gravimetrisch ermittelt: 0.2451 g Subst. gaben 0.1285 g $Mg_2As_2O_7$, woraus sich in genügender Übereinstimmung mit dem obigen Wert 25.31 % As berechnet.

Unter Zugrundelegung dieser Wertbestimmung des Rohprodukts beträgt die Ausbeute an Amino-oxy-phenylarsenoxyd bei der obigen Darstellung bis zu 67 % der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Säuren, auch in Essigsäure, ziemlich löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol⁴⁾; in absolutem Äther löst

¹⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim; B. 43, 919 [1910] u. ff.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Weil nämlich in essigsaurer sowie in bicarbonat-alkalischer Lösung Jod auch auf die nach der Gleichung:

$(OH)(NH_2)C_6H_3 \cdot AsO + J_2 + 2H_2O = (OH)(NH_2)C_6H_3 \cdot AsO_3 H_2 + 2 HJ$ gebildete Aminophenol-arsinsäure einwirkt.

⁴⁾ Wobei kleinere oder größere Mengen anorganischer Salze, speziell Natriumchlorid, ungelöst zurückbleiben.

sie sich nicht, wohl aber in einem Äther, dem eine gewisse Menge Methyl- oder Äthylalkohol zugesetzt wurde.

Salzsaures 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsenoxyd. Die Darstellung von reinem Amino-phenol-arsenoxyd stößt auf Schwierigkeiten einmal wegen der Empfindlichkeit, die die Substanz mit andern Arsenoxydverbindungen teilt ¹⁾, dann auch wegen der Löslichkeitsverhältnisse. Ziemlich leicht läßt sich jedoch das Chlorhydrat der Base in reinem Zustande gewinnen.

18.1 g rohes Aminophenol-arsenoxyd (entsprechend 9.95 g reiner Substanz = 0.05 Mol.) wurden mit 40 ccm absolutem Alkohol verrührt und unter Nachspülen mit 12 ccm absolutem Alkohol vom Ungelösten abgesaugt. Zum Filtrat setzt man 420 ccm absoluten Äther und filtriert von geringen, dabei ausgeschiedenen, weiteren Verunreinigungen ab. Zu der klaren Flüssigkeit läßt man jetzt unter Rühren und Kühlen im Kältgemisch 165 ccm absoluten Äther tropfen, dem zuvor die berechnete Menge ²⁾ alkoholischer Salzsäure (0.05 Mol. HCl) zugesetzt wurde. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat als weißer, pulveriger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 8.1 g = ca. 62.7 % der Theorie.

Das Produkt ist eine Alkoholverbindung; zur Analyse wurde es bei 65° und 14 mm Druck getrocknet, es besaß dann die Zusammensetzung:



0.1589 g Sbst.: 0.1914 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 7.5 ccm N (16°, 717 mm). — 0.2197 g Sbst.: 0.1321 g Mg₂As₂O₇. — 0.1818 g Sbst.: 0.1004 g AgCl.

C₆H₇O₂NaAsCl, $\frac{1}{2}$ C₂H₅O (258.5).

Ber. C 32.50, H 3.87, N 5.42, As 29.01, Cl 13.73.

Gef. » 32.35, » 4.09, » 5.78, » 29.03, » 13.66.

Zum direkten Nachweis des Alkoholgehalts löste man 1 g der Analysesubstanz in 10 ccm Wasser und destillierte am absteigenden Kühler ca. 7 ccm ab; das Destillat gab beim gelinden Erwärmen mit 10-proz. Kalilauge und etwas Jod einen Niederschlag von Jodoform.

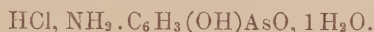
Salzsaures Amino-phenol-arsenoxyd ist äußerst löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Eisessig, sehr wenig in Aceton und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral auf Kongo, sauer auf Lackmus; sie gibt mit β -naphthochinon-sulfosaurem Natrium einen dunkelroten (alkalilöslichen) Niederschlag und liefert auch mit Aldehyden, besonders Phenol-aldehyden, leicht Kondensationsprodukte. Natriumhydrosulfit erzeugt

¹⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim, loc. cit.

²⁾ Ein Überschuß ist zu vermeiden, weil er die .AsO-Gruppe in .AsCl₂ verwandeln würde; vergl. A. Bertheim, B. 44, 1070 [1911].

selbst in der stark verdünnten, wäßrigen Lösung sofort einen lichtgelben Niederschlag von Diamino-dioxy-arsenobenzol; die konzentriertere Lösung gibt mit Zinnchlorür und überschüssiger Salzsäure eine gelbe Fällung von salzsaurem Diamino-dioxy-arsenobenzol, das sich beim Verdünnen mit Wasser klar löst.

An feuchter Luft¹⁾ zieht das (alkoholhaltige) salzsaure Amino-phenol-arsenoxyl energisch Wasser an und beginnt zu zerfließen. Trocknet man jetzt die Substanz wieder über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz, so enthält sie keinen Alkohol mehr, dafür aber 1 Mol. Wasser, besitzt also die Konstitution:



0.1193 g Sbst.: 0.1259 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 5.75 ccm N (14°, 711 mm). — 0.1835 g Sbst.: 0.1135 g Mg₂As₂O₇. — 0.1979 g Sbst.: 0.1093 g AgCl.

C₆H₇O₂NAsCl, 1 H₂O (253.5).

Ber. C 28.40, H 3.55, N 5.52, As 29.59, Cl 14.00.

Gef. » 28.78, » 3.61, » 5.63, » 29.86, » 13.66.

Salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-1,1'-arsenobenzol (I)²⁾.

a) Darstellung durch Totalreduktion der 3-Nitro-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure. Ein emailliertes Gefäß von ca. 30 l ist mit Rührer und Thermometer versehen und hängt in einem größeren Behälter, der als Wasserbad dient. In das Reaktionsgefäß kommen 13 l Wasser und 513 g krystallisiertes Magnesiumchlorid; hierauf fügt man unter Rühren 2950 g Natrimhydrosulfit (80-proz.) hinzu und unmittelbar hinterher eine kalte Lösung von 197 g 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (0.75 Mol.) in 4.5 l Wasser und 135 ccm 10/1-n. Natronlauge. Das Reaktionsgefäß wird nun lose mit einem Holzdeckel bedeckt und das Wasserbad mit einem starken Fletscherbrenner derart angeheizt, daß die Temperatur im Reaktionsraum stets 55—60° beträgt. Als bald beginnt sich ein mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge mit der Zeit zunimmt; die Reduktion gilt als beendet, wenn eine filtrierte Probe beim Erhitzen sich nicht mehr oder nur noch ganz schwach trübt, welcher Punkt gewöhnlich nach 1½—2 Stunden erreicht wird. Während der ganzen Dauer der Operation ist für energisches Rühren Sorge zu tragen. Die fertig reduzierte Masse wird nun auf eine Nutsche gebracht, der abgesaugte Niederschlag mit Wasser sehr gut gewaschen und schließlich

¹⁾ z. B. wenn man die Substanz neben ein Schälchen mit Wasser unter eine Glasglocke stellt.

²⁾ Vergl. zu dem Folgenden besonders P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 44, 1260 u. ff. [1911] (über *p,p'*-Diamino-arsenobenzol).

abgepreßt. Man erhält so ein rohes Diamino-dioxy-arsenobenzol, das noch durch Asche (besonders Calciumsalze), durch schweflige Säure, sowie geringe Mengen am Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist. Diese Beimengungen werden entfernt und zugleich das Präparat in eine wasserlösliche, unter den entsprechenden Vorsichtsmaßregeln haltbare Form gebracht, indem man die Rohbase in das Dichlorhydrat überführt. Zu diesem Ende löst man den noch feuchten Niederschlag in 1700 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge methylalkoholischer Salzsäure (0.75 Mol. HCl) und fällt mit Äther in gleich zu beschreibender Weise. Ausbeute im Durchschnitt 145 g = ca. 82 % der Theorie. Das fertige Präparat wird sofort in hochevakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen eingeschmolzen.

b) Darstellung aus dem Amino-oxy-phenylarsenoxyd. Der Einwirkung von Zinnchlorür sowie von Natriumhydrosulfit auf das Arsenoxyd wurde schon oben gedacht. Ein weiteres Reagens, um die Arsenoxydgruppe zur Arsenogruppe zu reduzieren, ist das Natrium-amalgam¹⁾; zweckmäßig²⁾ wendet man es hier unter Zusatz von Essigsäure derart an, daß die Reaktionsflüssigkeit stets schwach essigsauer bleibt.

9.05 g rohes Aminophenol-arsenoxyd (entsprechend 4.98 g reiner Substanz = 0.025 Mol.) wurden in 30 ccm Wasser und 32 ccm ²/₁-n. Essigsäure gelöst und 28.8 g 4-prozentiges Natriumamalgam zugefügt. Unter gelegentlichem Schütteln ließ man bei Zimmertemperatur stehen, wobei ein gelber Niederschlag sich abschied. Nachdem das Amalgam verbraucht war, fügte man wieder 25 ccm ²/₁-n. Essigsäure und 28.8 g Natriumamalgam zu und wiederholte dies dann noch einmal. Eine filtrierte Probe gab jetzt mit ein wenig Hydrosulfit keine Reaktion mehr³⁾. Der Niederschlag wurde nun abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, abgepreßt und in 60 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach Zusatz der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure (0.025 Mol. HCl) filtrierte man die entstandene Lösung und rührte sie in 700 ccm stark gekühlten Äthers ein⁴⁾. Dabei fiel das salzsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol als feiner, mikrokrySTALLINISCHER, fahlgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit absolutem Äther

¹⁾ Vergl. loc. cit.

²⁾ Wegen der Empfindlichkeit der Aminophenole und des Arsenoaminophenols im besonderen in alkalischen Medien.

³⁾ Die Reduktion war also praktisch vollständig verlaufen, wozu die dreifache theoretische Menge an Natriumamalgam erforderlich war.

⁴⁾ Alle diese Operationen sind unter möglichstem Luftabschluß vorzunehmen.

gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wurde. Ausbeute 3.3 g = 56 % der Theorie.

Dieses so dargestellte Chlorhydrat enthielt Methylalkohol; es wurde bei 65° in einem Strom reiner, luftfreier Kohlensäure getrocknet¹⁾ und besaß dann die Zusammensetzung:



0.1741 g Sbst.: 0.2083 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 6.8 ccm N (14°, 711 mm). — 0.2578 g Sbst.: 0.1708 g Mg₂As₂O₇. — 0.2629 g Sbst.: 0.1638 g AgCl.

C₁₂H₁₄O₂N₂As₂Cl₂, 1 CH₃·OH (471).

Ber. C 33.12, H 3.82, N 5.95, As 31.85, Cl 15.07.

Gef. » 32.63, » 4.06, » 6.06, » 31.99, » 15.41.

Die Analysensubstanz zersetzte sich, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei ca. 185–195° unter Schwärzung.

Zum direkten Nachweis des Gehaltes an Methylalkohol destillierte man 2 g des in beschriebener Weise bei 65° getrockneten Präparates mit 10 ccm Wasser am absteigenden Kühler, bis ca. 6 ccm Flüssigkeit übergegangen waren. Im Destillat war die von Mulliken und Scudder²⁾ angegebene Probe auf Methylalkohol deutlich positiv.

c) Eigenschaften und Reaktionen des salzsauren 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Präparat ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, wenig löslich in Äthylalkohol, sehr wenig in Eisessig, Aceton, Äther, konzentrierter Salzsäure.

Die gelbe wäßrige Lösung reagiert sauer auf Lackmus; Kongo wird meist eine Spur nach violett verändert. Fügt man tropfenweise Kali- oder Natronlauge zu, so entsteht zunächst kein Niederschlag; die Fällung beginnt erst, nachdem auf 1 Mol. des Dichlorhydrats ca. 1 Mol. Natronlauge verbraucht ist. Führt man jetzt mit dem Alkalizusatz fort, so ist beim Verbrauch von 2 Mol. Natronlauge das ganze freie Diamino-dioxy-arsenobenzol ausgefällt bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit. Mit mehr Alkali geht der Niederschlag wieder als Alkaliphenolat in Lösung, und zwar wird zur klaren

¹⁾ Das CO₂, aus Marmor und reiner HCl entwickelt, passierte nacheinander NaHCO₃-Lösung, konzentrierte H₂SO₄, Chlorcalcium, ein kurzes, erhitztes Verbrennungsrohr mit einer Kupferoxyd- und zwei reduzierten Kupferspiralen, einen Phosphorpentoxyd-Turm und trat dann zu der Substanz. Letztere befand sich im Schiffchen in dem von Rosenheim (Z. a. Ch. 37, 403 [1903]) angegebenen, für derartige Zwecke sehr geeigneten Röhrenkolben: Heizflüssigkeit Methylalkohol. Ans Ende der ganzen Apparatur war noch ein Chlорcalciumrohr geschaltet.

²⁾ Am. 21, 266; C. 1899, 1, 998.

Auflösung im allgemeinen ungefähr so viel Alkali¹⁾ verbraucht, als zur Bildung des »Mononatriumphenolats« theoretisch erforderlich wäre. Die klare, mäßig alkalisch reagierende Phenolatlösung wird durch Kohlensäure gefällt und trübt sich aus diesem Grunde auch beim Stehen an der Luft; in kohlensaurem Natrium ist nämlich das freie Diamino-dioxy-arsenobenzol wenig löslich, unlöslich ist es in Natriumbicarbonat.

Im Gegensatz zu dem salzsauren Salz ist das schwefelsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol sehr schwer löslich in Wasser; daher geben selbst verdünnte Lösungen des Chlorhydrats mit Schwefelsäure oder Sulfaten einen (gelblichweißen) Niederschlag. Von den zahlreichen Farben- und Kondensationsreaktionen des Körpers sei hier nur eine einzige angeführt. Eine Lösung von *p*-Dimethyl-amido-benzaldehyd in verdünnter Salzsäure gibt mit Salvarsanlösung Orangefärbung und alsbald einen orangefarbenen Niederschlag. Die Reaktion ist auch bei ziemlicher Verdünnung deutlich; sie läßt sich weiter verschärfen, wenn man der Aldehydlösung etwas Sublimat zusetzt, und ist dann geeignet zum Salvarsan-Nachweis in Körpergeweben.

Mit anderen Arsenverbindungen teilt das salzsaure Diamino-dioxy-arsenobenzol die Eigenschaft, daß es leicht oxydabel ist. Setzt man es der Luft aus, so enthält es alsbald Amino-oxy-phenylarsenoxyd; ja, die Bildung von Arsenoxydverbindung tritt bereits ein, wenn man das Präparat in den gewöhnlichen Pulvergläsern aufhebt. Diese Tatsache ist für die praktische Anwendung als Heilmittel deshalb von der größten Bedeutung, weil das Amino-oxy-phenylarsenoxyd ca. 20-mal giftiger ist als die reine, salzsaure Arsenoverbindung. Es gelang durch Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Arseno- und der Arsenoxydbase den etwaigen Gehalt des Präparates an letzterer annähernd zu bestimmen.

Zu diesem Ende löst man 1 g salzsaures Salz in 10 cem Methylalkohol, spült mit Wasser in einen Meßkolben zu 100 cem, gibt 1.5 g (gefälltes) Calciumcarbonat hinzu und bewirkt durch vorsichtiges Durchmischen die Ausfällung der Arsenobase. Nun füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trocknes Filter und unterwirft 50 cem des Filtrats, nach Zusatz von 75 cem

¹⁾ Die Menge schwankt etwas bei Präparaten verschiedener Darstellung; auch die Art der Auflösung der festen Substanz, ob in reinem Wasser, in alkoholhaltigem Wasser, in physiologischer Kochsalzlösung, sowie die Schnelligkeit des Alkalizusatzes spielen eine Rolle. Minimale Abweichungen bewirken hier Verschiedenheiten; es scheint, als ob kolloidale Vorgänge dabei im Spiele sind.

Wasser, 5 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure und Stärkelösung, der Titration mit $\frac{1}{20}$ -n. Jodlösung. Bei guten Präparaten verbraucht man etwa 0.5—0.8 ccm $\frac{1}{20}$ -n. J., was 0.5—0.8% Amino-oxy-phenylarsenoxyd entsprechen würde.

Wahrscheinlich fällt übrigens dieser gefundene Wert gegenüber dem wirklichen noch etwas zu hoch aus, weil auch die Arsenobase unter den eingehaltenen Bedingungen nicht ganz unlöslich sein dürfte¹⁾. — Ein Präparat, das vier Wochen in einem Pulverglase mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt worden war, enthielt 2.44 % Arsenoxyd-Verbindung.

Bei energischerer Sauerstoffeinwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol, z. B. beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, entsteht Amino-oxy-phenylarsinsäure; so z. B. wenn man der Salvarsanlösung so lange Jodlösung zufügt, als das Jod verbraucht wird.

Diese Reaktion ist bereits von Gaebel²⁾ näher beschrieben und zur quantitativen Salvarsanbestimmung benutzt worden. Es sei nur bemerkt, daß wir in weit verdünnter Lösung als Gaebel titrierten, aber auch stets zu wenig Jod verbrauchten (gefunden durch Titration im Durchschnitt etwa 30—31 % As, während die gravimetrische Bestimmung gegen 32 % As ergibt). Dieses Resultat stimmt mit den früher beim Diamino-arsenobenzol gemachten Beobachtungen überein³⁾. — Ein weiteres Oxydationsmittel, das eine glatte Überführung von Diamino-dioxy-arsenobenzol in Amino-oxy-phenylarsinsäure, wie überhaupt von Arsenoverbindungen in die entsprechenden Arsinsäuren bewirkt, ist das Wasserstoffsuperoxyd.

7.32 g rohes Diamino-dioxy-arsenobenzol (wie es bei der Hydrosulfitreduktion der Nitro-oxy-phenylarsinsäure erhalten wird, vergl. oben) wurden in 120 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren mit 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise versetzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war und keine Wärmetönung mehr stattfand. Verbraucht 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd statt ca. 28 ccm der Theorie. Die Flüssigkeit wurde filtriert und mit 15.6 ccm Salzsäure (D. 1.12) versetzt, worauf eine starke Krystallisation von Amino-oxy-phenylarsinsäure erfolgte. Ausbeute 6.2 g = 66.5 % der Theorie. Die Eigenschaften des Produkts waren die oben angegebenen.

Nicht nur der Sauerstoff ist ein Feind des Salvarsans. Während das feste Präparat in seinen Ampullen durchaus haltbar ist, sind seine wäßrigen und methyalkoholischen Lösungen und noch mehr die alkalischen Mono- und Diphenolatlösungen auch bei vollstän-

¹⁾ Der dadurch entstehende Mehrverbrauch an Jod ist um so beträchtlicher, als die Arsenobase doppelt soviel Jod verbraucht wie die äquivalente Menge Arsenoxydverbindung.

²⁾ Ar. 249, 241—247 [1911]. ³⁾ B. 44, 1263 [1911].

digem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie färben sich beim Stehen rot und lassen schließlich unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraune Niederschläge fallen, die völlig neue Eigenschaften und eine komplizierte Zusammensetzung besitzen. Dies sind jedoch spätere Stadien eines Zersetzungsprozesses; die ersten Anfänge eines solchen sind physikalisch und chemisch kaum nachzuweisen. Hier muß die biologisch-toxikologische Methode helfend eingreifen; sie vermag bei minutiöser Durchführung auch die geringsten Veränderungen des Präparats durch die Erhöhung der Toxizität festzustellen und so den Chemiker zu neuen Versuchen und Verbesserungen anzuregen.

99. Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz: Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole. III.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Gewisse methoxylhaltige Triphenylcarbinole sind, wie H. Kauffmann in Gemeinschaft mit Ad. Grombach¹⁾ und J. Fritz²⁾ beobachtete, so leicht reduzierbar, daß kurzes Aufkochen mit alkoholischer Salzsäure sie unter Bildung von Acetaldehyd in das entsprechende Triphenylmethan-Derivat verwandelt³⁾. Da zu vermuten ist, daß diese höchst auffällige Eigenschaft im Zusammenhang mit den anderen Eigentümlichkeiten der Triphenylcarbinole steht, haben wir ihre Ursache zu ergründen versucht.

Das Reduktionsverfahren mit alkoholischer Salzsäure leidet unter dem Übelstande, daß es nicht allgemein anwendbar ist, da die Reduktionsprodukte unter diesen Versuchsbedingungen in manchen Fällen leicht verharzen. So wird z. B. das 2.4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wohl sehr leicht reduziert, das Reaktionsprodukt ist jedoch ein Harz, das sich nicht reinigen und näher charakterisieren läßt. Die Schuld an der Verharzung trägt nur der gleichzeitig entstehende Acetaldehyd, der sich mit dem Reduktionsprodukt zu

¹⁾ B. **38**, 2702 [1905]. ²⁾ B. **41**, 4423 [1908].

³⁾ Hierauf sind wohl auch einige Beobachtungen Gombergs zurückzuführen. Er erhielt beim Umkrystallisieren von Tritolychlormethan aus Alkohol neben Aldehyd Tritolylmethan (B. **35**, 2399 [1902]); er hat jedoch dieser Reaktion keine weitere Beachtung geschenkt. An einer anderen Stelle gibt er an, daß beim Kochen von Triphenyljodmethan mit Alkohol Triphenylmethan entsteht (B. **35**, 1836 [1902]).

komplizierteren Verbindungen kondensiert. Während das ganz reine, auf anderem Wege gewonnene 2.4-Dimethoxy-triphenyl-methan sogar langes Kochen mit alkoholischer Salzsäure anstandslos verträgt, verharzt es, wenn noch Acetaldehyd zugefügt wird, alsbald vollständig. Um die Verharzung zu vermeiden, prüften wir das Verhalten der Triphenylcarbinole gegen andere oxydierbare Stoffe und fanden in der Ameisensäure einen solchen, der sich für unsere Zwecke vorzüglich eignet¹⁾.

Die Ameisensäure reduziert viele Triphenylcarbinole so schnell und glatt, daß sie namentlich auch in rein präparativer Hinsicht vor jedem anderen Reduktionsmittel vorzuziehen ist. Kocht man das 2.4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol mit Ameisensäure, so entfärbt sich die rote Lösung nach etwa 5 Minuten, und beim Erkalten krystallisiert das entsprechende Triphenylmethan-Derivat aus. Das Produkt ist nahezu rein und entsteht in sehr guter Ausbeute. Die Ameisensäure wird dabei zu Kohlensäure oxydiert und erlaubt daher, den Verlauf der Reaktion an Hand des entweichenden Kohlendioxyds zu verfolgen. Manche Carbinole entwickeln sehr rasch das Kohlendioxyd, andere wieder äußerst langsam.

Die Reduktion der Carbinole durch siedenden Alkohol vollzieht sich nur, wenn die Flüssigkeit stark sauer ist. Die Salzsäure läßt sich durch andere Mineralsäuren ersetzen, und wir haben mit alkoholischer Schwefelsäure oder Phosphorsäure gleichfalls Reduktionen ausgeführt. Salpetersäure erwies sich als wenig geeignet. Essigsäure zeigte sich als völlig wirkungslos.

Um der Ursache der leichten Reduzierbarkeit nachzuforschen, haben wir eine Reihe von Triphenylcarbinol-Derivaten sowohl nach der Salzsäure- als auch nach der Ameisensäure-Methode mit einander verglichen. Die Resultate beider Methoden laufen einander parallel und weisen infolgedessen darauf hin, daß der Reduktionsvorgang bei beiden in der gleichen Ursache wurzelt. Die Ergebnisse unserer Versuche, die zunächst nur zur Orientierung dienen, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. In Orthostellung zum Zentralkohlenstoff begünstigt das Methoxyl die Reduzierbarkeit in hohem Grade. In Parastellung übt es einen nur geringen fördernden Einfluß aus, der jedoch mit der Anzahl

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist im Zentralbl., S. 726 eine Arbeit von A. Guyot und A. Kovache (C. r. 154, 121) referiert worden, in welcher gleichfalls über diese reduzierende Wirkung der Ameisensäure berichtet wird. Unsere Untersuchungen sind viel älteren Datums und bereits in der im Jahre 1909 von P. Pannwitz eingereichten Dissertation beschrieben.

der Methoxyle wächst, so daß 4.4'-Dimethoxy- und 4.4'.4'-Trimethoxy-triphenylcarbinol leichter reduziert werden als 4-Methoxy-triphenylcarbinol. In Metastellung hat das Methoxyl keine deutliche, vielleicht sogar eine schwach hindernde Wirkung. Von den drei Isomeren *o*-, *m*- und *p*-Methoxy-triphenylcarbinol wird somit das *ortho*-Derivat am leichtesten reduziert. Das Triphenylcarbinol selbst wird nur äußerst langsam reduziert.

2. Die Hydroxylgruppe verhält sich wie das Methoxyl. Das *o*-Oxy-triphenylcarbinol wird ebenso leicht reduziert wie das *o*-Methoxyderivat, während das *p*-Oxy-triphenylcarbinol schwer reduzierbar ist.

3. Halogene im Kern beeinflussen, soweit die Versuche bis jetzt reichen, die Wirkung der Methoxyle nicht in ausgesprochener Weise.

4. Triphenylmethan-Farbstoffe wie Fuchsin, Malachitgrün, Rosolsäure und Fluorescein, die man gewöhnlich als chinoid betrachtet¹⁾, werden durch alkoholische Salzsäure gar nicht oder nur in äußerst geringem Grad reduziert. Auch Chloranil wird nicht verändert.

5. Die Reduzierbarkeit und die basischen Eigenschaften der Triphenylcarbinole laufen einander nicht parallel; so ist das *o*-Methoxyderivat weniger basisch als die *para*-Verbindung, aber trotzdem viel leichter reduzierbar. Eher kann an eine Analogie mit der Farbe der Halochromie gedacht werden, denn das *ortho*-ständige Methoxyl vertieft diese Farbe viel stärker als das *para*-ständige.

Experimentelles.

Die Reduktionsversuche mit alkoholischer Salzsäure wurden in einem langhalsigen Kolben vorgenommen, dessen Verschluß ein Kork bildete, durch welchen 2 Glasröhren gingen. Die eine tauchte bis auf den Grund des Kolbens und diente zur Zuleitung von Luft oder bei schwer reduzierbaren Carbinolen von Salzsäuregas, während die andere, kurze, den Kolben mit einer Wasservorlage verband. Das abgewogene Carbinol wurde im Kolben mit einer bestimmten Menge alkoholischer Salzsäure übergossen und darauf die Mischung unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft bzw. Salzsäuregas zum Kochen erhitzt. Die Carbinole gingen stets mit mehr oder weniger intensiver Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit entfärbte sich allmählich unter Entweichen von Aldehyddämpfen, die durch das Ableitungsrohr in die Wasservorlage gelangten und dort mit fuchsin-schweflicher Säure oder auch auf andere Weise nachgewiesen wurden. Als ungefähres Maß der Reduktionsgeschwindigkeit wurde die Zeit

¹⁾ Vergl. die auf S. 781 folgende Arbeit.

angesehen, die bis zur völligen Entfärbung der Lösung verstrich. Durch einen Kontrollversuch überzeugten wir uns, daß siedende alkoholische Salzsäure für sich allein beim Durchleiten von Luft keinen Aldehyd bildet. Die zur Reduktion dienende alkoholische Salzsäure wurde durch Sättigen von Alkohol mit gasförmigem Chlorwasserstoff bereitet.

Die Reduktionen mit Ameisensäure wurden in ähnlicher Weise vorgenommen. Das entstehende Kohlendioxyd wurde vermittle eines Stromes trockner, kohlensäurefreier Luft zunächst durch eine Waschflasche mit Wasser und dann in eine Vorlage mit Kalkwasser eingeleitet. Die Waschflasche hatte den Zweck, die mitgeführten Ameisensäuredämpfe zurückzuhalten. Auch hier verlief die Reduktion in der Regel so, daß sich das Carbinol farbig in der Säure löste, und daß die Farbe allmählich wieder verschwand. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß unter unseren Versuchsbedingungen kochende Ameisensäure für sich allein keine Trübung des vorgelegten Kalkwassers bewirkte. Die verwendete Säure war nahezu wasserfrei.

Das Triphenyl-carbinol selbst reduziert sich nach beiden Methoden nur sehr träge. Als 0.5 g mit 10 g alkoholischer Salzsäure behandelt wurden, trat nur langsam die Aldehydreaktion ein, und als man nach 1 Stunde die Lösung, aus welcher sich ein Öl ausgeschieden hatte, mit Wasser fällte, wurde eine bei 122° schmelzende Substanz erhalten, die aus einer Mischung von Triphenyl-methan und dem Carbinol bestand. Bei einem Versuch, der mit 1 g Triphenylcarbinol und 10 g Ameisensäure ausgeführt wurde, konnte eine deutliche Trübung des vorgelegten Kalkwassers erst nach 15 Minuten wahrgenommen werden. Nach 1-stündigem Kochen war das Carbinol noch nicht vollständig reduziert; die gelbe Lösung schied wieder auf Wasserzusatz eine Mischung von Triphenylmethan und -carbinol aus.

Methoxylhaltige Triphenyl-carbinole.

o-Methoxy-triphenyl-carbinol. Wir gewannen diese Substanz auf zwei verschiedenen Wegen, entweder durch Methylieren von *o*-Oxy-triphenylcarbinol oder durch Einwirkung von *o*-Jod-anisol-magnesium auf Benzophenon. Baeyer, der sie schon vor einigen Jahren beschrieb, hatte sie aus Brom-benzol-magnesium und Methylsalicylsäure-methylester hergestellt¹⁾. Da das *o*-Oxy-triphenylcarbinol eine leicht zugängliche Verbindung ist, empfiehlt sich der erste Weg am meisten. Löst man 5 g davon in 50 g warmer 5-proz. Natronlauge

¹⁾ A. 354, 168 [1907].

und versetzt unter Schütteln allmählich mit 5 g Dimethylsulfat, so scheidet sich schnell sein Methyläther in festen, weißen Flocken ab. Man filtriert noch heiß, weil sonst das Produkt durch das schwer lösliche Natriumsalz von noch unverändertem Oxycarbinol verunreinigt ist. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 128° und zeigt die von Baeyer angegebenen Eigenschaften.

Die Reduktion erfordert nach Baeyer ein 3–4-stündiges Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub. Im Gegensatz hierzu beobachteten wir, daß die Substanz sehr leicht reduzierbar ist und nach unseren Verfahren in wenigen Minuten in das entsprechende Triphenylmethan verwandelt wird.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Die rote Lösung entfärbte sich beim Kochen unter reichlicher Aldehydentwicklung innerhalb 5 Minuten. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das Reduktionsprodukt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 114° zeigte.

0.5 g Carbinol, 10 g absoluter Alkohol und 2 g konzentrierte Schwefelsäure. Die rotgelbe Lösung entwickelte beim Erhitzen Aldehyd und war nach 10 Minuten nur noch hellgelb. Auf Wasserezusatz schied sie das Reduktionsprodukt aus, das nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol gleichfalls richtig schmolz.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung der roten Lösung unter rascher Kohlensäureentwicklung in 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefällte Reduktionsprodukt schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol wieder bei 114° .

m-Methoxy-triphenyl-carbinol. Die Darstellung dieser Substanz erfolgte auf die von Baeyer angegebene Art aus *m*-Methoxybenzoesäureester und Brom-benzol-magnesium¹⁾. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wurde das Produkt in farblosen, kleinen Blättchen vom Schmp. 88° erhalten. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, ebenso in alkoholischer Salzsäure und in Ameisensäure, mit orangegelber Farbe auf. Es ist schwer reduzierbar.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Bei halbstündigem Kochen erfolgte keine Reduktion, auch nicht, wenn ein Salzsäurestrom durch die Lösung geleitet wurde. Wurden überdies noch 10 g Chlorzink hinzugegeben, so trat innerhalb einer halben Stunde Reduktion ein und befand sich im Vorlagewasser Aldehyd. Das Reduktionsprodukt selbst war verharzt und konnte nicht isoliert werden. Die Verharzung wurde vom Aldehyd bewirkt, denn auf anderem Wege hergestelltes, reines *m*-Methoxytriphenylmethan verharzt gleichfalls beim Kochen mit Aldehyd und alkoholischer Salzsäure.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Kochdauer 1 Stunde. Die orangefarbene Lösung entfärbte sich allmählich, entwickelte langsam Kohlensäure

¹⁾ A. 354, 171 [1907].

und schied ein braunes Öl aus, das beim Anreiben mit Alkohol fest wurde. Das Produkt wurde durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und stellte das entsprechende Methan dar.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene *m*-Methoxy-triphenyl-methan bildet bei 86° schmelzende Blättchen, die in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Eisessig schwerer löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit gelber Farbe.

0.1868 g Sbst.: 0.5990 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.45, » 6.60.

p-Methoxy-triphenyl-carbinol wurde von Baeyer und Villiger aus Anissäureester mit Brombenzol-magnesium gewonnen¹⁾. Wir stellten die Substanz aus *p*-Methoxy-benzophenon und Brombenzol-magnesium her. Den von Bistrzycki und Herbst²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 84° können wir gleichfalls bestätigen.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Die Lösung, durch welche ein Salzsäurestrom geleitet wurde, entfärbte sich nach halbstündigem Kochen. Das Produkt war verharzt.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Zur vollständigen Reduktion mußte eine halbe Stunde gekocht werden. Das Produkt schied sich als dunkles, langsam erstarrendes Öl aus und wurde nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol als *p*-Methoxy-triphenyl-methan identifiziert.

p,p'-Dimethoxy-triphenyl-carbinol stellten wir wie Baeyer und Villiger durch Oxydation des Dianisylphenylmethans mit Bleisuperoxyd³⁾, aber überdies auch aus *p*-Methoxybenzophenon und *p*-Jodanisolmagnesium her.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure, bzw. 10 g Ameisensäure. Die Reduktion verlief etwas rascher als beim *p*-Methoxyderivat und erforderte etwa 20 Minuten langes Kochen. Bei der Salzsäure trat wieder Verharzung ein. Bei der Ameisensäure schied sich das Reduktionsprodukt zunächst ölig aus; es konnte durch einen Keim von Dianisyl-phenyl-methan zum Erstarren gebracht und als solches erkannt werden.

p,p',p''-Trimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger gewonnen⁴⁾.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure, bzw. 10 g Ameisensäure. Die Reduktion war nach einer Viertelstunde beendet. Die Salzsäure bewirkte wieder Verharzung; die Ameisensäure schied beim Erkalten das Trianisyl-methan in langen weißen Nadeln aus.

o,p-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach dem schon früher von uns beschriebenen Verfahren⁵⁾ aus 2.4-Dimethoxy-benzo-

¹⁾ B. 35, 3024 [1902]; 36, 2789 [1903]. ²⁾ B. 36, 2333 [1903].

³⁾ B. 36, 2787 [1903]. ⁴⁾ B. 35, 1197 [1902]. ⁵⁾ B. 43, 1210 [1910].

phenon und Brom-benzolmagnesium bereitet und in verschiedener Weise auf seine Reduzierbarkeit geprüft. Die Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub ist in einer Viertelstunde völlig beendet.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung unter Aldehydentwicklung innerhalb 5 Minuten. Das Produkt setzte sich harzig ab und schmolz bei 119°. Bei mehrmaliger Wiederholung wurden entweder unterhalb 124° schmelzende Harze erhalten oder manchmal ein in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslicher Körper vom Schmp. 135°, dessen Menge jedoch zu gering war, als daß seine Natur hätte festgestellt werden können.

0.5 g Carbinol, 2 g konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Alkohol. Die Reduktion vollzog sich so schnell wie bei der Verwendung von Salzsäure. Das Produkt war wieder verharzt.

0.5 g Carbinol, 2 g sirupdicke Phosphorsäure und 10 g Alkohol. Eine Reduktion war nicht nachweisbar und trat erst ein, als die Menge der Phosphorsäure erhöht wurde. 0.5 g Carbinol, 5 g Phosphorsäure und 5 g Alkohol entfärbten sich erst im Verlauf von 12 Minuten. Die Reduktion vollzog sich also wesentlich langsamer als mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Produkt war wieder harzig.

0.5 g Carbinol, 5 g Alkohol und 5 g oder 10 g Eisessig. Nach halbstündigem Kochen war in beiden Fällen noch keine Reduktion eingetreten und wurde das Carbinol unverändert zurückerhalten. Alkoholischer Eisessig übt somit keine reduzierende Wirkung aus.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Völlige Entfärbung unter Kohlensäureentwicklung in 5 Minuten. Das *o,p*-Dimethoxy-triphenyl-methan krystallisierte beim Erkalten der Lösung aus und war nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol vollkommen rein. Schmp. 124°.

o,p'-Dimethoxy-triphenyl-carbinol stellten wir aus *p*-Methoxy-benzophenon und *o*-Jod-anisol-magnesium her. Die Substanz bildet nach der Krystallisation aus Ligroin oder Alkohol farblose Blättchen, die bei 115° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig und löst sich in konzentrierte Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

0.1700 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₃. Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 78.61, » 6.34.

Das *o,p'*-Dimethoxy-triphenyl-methan entsteht leicht aus diesem Carbinol beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig. Die Reduktion ist in 15 Minuten beendet. Dieses Triphenylmethan-Derivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94°, ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2 g Carbinol und 20 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung innerhalb 5 Minuten. Das Produkt schied sich ölig ab, wurde allmählich fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 94°.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung gleichfalls innerhalb 5 Minuten. Das Produkt wurde mit Wasser ausgefällt und schmolz wiederum nach dem Umkrystallisieren bei 94°. Nach beiden Methoden war das *o,p'*-Dimethoxy-triphenylmethan entstanden, wie die Analyse beweist.

0.1949 g Sbst.: 0.5917 g CO₂, 0.1170 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂ Ber. C 82.90, H 6.58.

Gef. » 82.80, 82.83, » 6.72, 6.48.

m,p-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach dem Verfahren von Sachs und Thonet¹⁾ aus 3.4-Dimethoxy-benzophenon und Brombenzol-magnesium gewonnen. Das keines der Methoxyle orthoständig ist, zeigt die Substanz eine erschwerte Reduzierbarkeit. Sachs und Thonet erhitzen zur Reduktion mit Zink und Eisessig 10 Stunden lang.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Kochen unter Durchleiten von Salzsäure. Nach 20 Minuten trat Aufhellung der Farbe ein; nach einer halben Stunde war die Lösung nur noch gelb. Aldehydentwicklung. Das durch Wasser ausgefällte, ölige Produkt erstarrte allmählich und schmolz nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 110°, war also das *m,p*-Dimethoxy-triphenyl-methan.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Nach einer halben Stunde war die rote Farbe der Lösung vollständig verschwunden. Das mit Wasser gefällte Produkt schmolz nach der Krystallisation ebenfalls bei 110°.

o,o',p'-Trimethoxy-triphenyl-carbinol wurde aus 2.4-Dimethoxy-benzophenon und *o*-Jodanisol-magnesium erhalten, und zwar zunächst als zähes Öl, das aber durch Anreiben mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Substanz bildete nach fünfmaliger Krystallisation aus Alkohol farblose Körner vom Schmp. 119°, die in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Die Eisessiglösung ist in der Kälte gelb, in der Hitze rot; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Die Substanz ist leicht reduzierbar.

0.1688 g Sbst.: 0.4662 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.32, » 6.40.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Vollständige Entfärbung unter Aldehydentwicklung schon in 4 Minuten. Das Produkt schied sich beim Erkalten ab und war verharzt.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung in etwa 5 Minuten. Das Produkt wurde durch Wasser ausgefällt und dreimal aus Alkohol krystallisiert. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 118°, die das *o,o',p'*-Trimethoxy-triphenyl-methan darstellen.

¹⁾ B. 37, 3333 [1904].

0.1782 g Sbst.: 0.5156 g CO₂, 0.1053 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₃. Ber. C 79.04, H 6.59.

Gef. » 78.91, » 6.61.

Oxy-triphenyl-carbinole.

o-Oxy-triphenyl-carbinol entsteht nach Baeyer aus Salicylsäuremethylester und Brombenzol-magnesium. Wir gewannen diese Substanz überdies auch aus Salol und ferner aus Salicylresorcin¹⁾.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung unter Aldehydentwicklung in 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefällte Produkt war etwas harzig und wurde über das Natriumsalz gereinigt. Nach dem Auflösen in Benzol und Ausscheiden durch Ligroin schmolz es, wie Baeyer für das *o*-Oxy-triphenylmethan angibt, bei 124°.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Kochdauer 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefällte Produkt war nach zweimaliger Krystallisation aus Benzol-Ligroin rein.

p-Oxy-triphenyl-carbinol wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger²⁾ aus *p*-Methoxy-triphenylcarbinol durch Verseifen gewonnen. Die Reduktion von 0.5 g der Substanz mit 10 g alkoholischer Salzsäure oder 10 g Ameisensäure erforderte halbstündiges Kochen. In beiden Fällen war Verharzung eingetreten.

o,p'-Dioxy-triphenyl-carbinol wurde nach den Angaben Baeyers³⁾ aus 2,4'-Dioxy-benzophenon mit Brom-benzol-magnesium

¹⁾ Das Salicyl-resorcin wurde von Michael (B. **14**, 658 [1881]) aus Salicylsäure und Resorcin gewonnen und als ein 2,2',4'-Trioxy-benzophenon aufgefaßt. Als wir, um zu einem Trioxytriphenylcarbinol zu gelangen, die Substanz herstellten, fiel uns sofort auf, daß bei ihrer Bildung die Gegenwart eines Kondensationsmittels unnötig sein soll. Wir haben sie näher untersucht und gefunden, daß sie überhaupt gar kein Keton, sondern nichts anderes als der Resorcinester der Salicylsäure ist. Ihr Schmelzpunkt wird zu 133—134° angegeben; er steigt aber nach unseren Befunden bei wiederholter Krystallisation bis auf 139°, und dies ist die gleiche Temperatur, bei welcher auch der Cohnsche Salicylsäureresorcinester schmilzt (J. pr. [2] **61**, 549 [1900]). Wir haben die Identität beider Stoffe auf verschiedenen Wegen festgestellt. Eine Mischung beider ändert den Schmelzpunkt nicht. Beide werden durch Alkali leicht in Salicylsäure und Resorcin gespalten. Beide setzen sich mit Brombenzolmagnesium zu *o*-Oxy-triphenylcarbinol und Resorcin um. Dieses Resultat macht die Beobachtung Graebes (B. **32**, 1680 [1899]) verständlich, daß das Salicylresorcin mit Anilin anstatt des erwarteten Phenylimins, das sich besonders leicht bilden sollte, Salicylphenylamid und Resorcin ergab. Auch die von Graebe und Eichengrün (A. **269**, 320, 323 [1892]) konstatierte leichte Spaltbarkeit durch Schwefelsäure oder Ammoniak wird nun dadurch aufgeklärt.

²⁾ B. **36**, 2791 [1903].

³⁾ A. **354**, 178 [1907].

bereitet. Die Reduktion von 1 g Substanz mit 10 g alkoholischer Salzsäure bezw. Ameisensäure war in 5 Minuten nahezu beendet; die Produkte waren jedoch verharzt.

Wir haben versucht, noch weitere Oxy-triphenylcarbinole durch Verseifung der entsprechenden Methoxyverbindungen darzustellen. Da jedoch die Verseifung nicht gelang, und da anzunehmen ist, daß die hydroxylreicheren Carbinole bei unseren Reduktionsmethoden wahrscheinlich noch leichter verharzen, wurden diese Versuche einstweilen abgebrochen.

Einfluß von Halogenen.

2.4-Dimethoxy-5-brom-triphenyl-carbinol. Das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol läßt sich unter geeigneten Bedingungen leicht bromieren, wobei vermutlich das Brom in den methoxylhaltigen Kern, und zwar in 5-Stellung eintritt. Die Bromierung in Chloroformlösung ergab unbefriedigende Resultate; dagegen verlief eine solche in Schwefelkohlenstoff glatt. Auch eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eignet sich zur Bromierung. Bei einem Überschuß von Brom entsteht besonders nach der letzteren Methode leicht ein höher bromiertes Produkt.

Die Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und aus Eisessig farblose Prismen vom Schmp. 186°. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Benzol, sowie heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in Eisessig ist weinrot, die in konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot.

0.1519 g Sbst.: 0.0710 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_3Br$. Ber. Br 20.05. Gef. Br 19.89.

2 g Carbinol und 6 g alkoholische Salzsäure. Die Reduktion trat sofort ein, nachdem das Carbinol in Lösung gegangen war. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisierte beim Erkalten das Reduktionsprodukt und bildet nach dreimaliger Krystallisation aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 176°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe.

0.1864 g Sbst.: 0.0917 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_2Br$. Ber. Br 20.88. Gef. Br 20.93.

2 g Carbinol und 30 g Ameisensäure. Das Carbinol löste sich langsam mit roter Farbe und wurde, sobald es einmal gelöst war, rasch reduziert. Das Produkt krystallisierte beim Erkalten aus und schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig bei 176°.

2.4-Dimethoxy-5-chlor-triphenyl-carbinol. Versuche, diese Substanz aus dem 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol durch direkte Einwirkung von Chlor herzustellen, führten nur zu harzigen Stoffen; die Anwendung von Antimontrichlorid als Halogenüberträger änderte

hieran nichts. Sehr gute Resultate wurden dagegen erzielt, als wir Phosphorpentachlorid als Chlorierungsmittel verwendeten. Wir lösten 4 g des 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinols in 20 g Chloroform, gaben unter Kühlung 8 g Pentachlorid hinzu, kochten das rote Reaktionsgemisch kurze Zeit, destillierten das Chloroform ab und zersetzten den Rückstand mit Eiswasser. Die sich ausscheidende hellgelbe Masse wurde zur Entfernung von Säure mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3.4 g. Die Substanz bildet farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 182° , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe und ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.1967 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_3Cl$. Ber. Cl 10.00. Gef. Cl 9.95.

2 g Carbinol und 60 g alkoholische Salzsäure. Die Reduktion verlief ebenso wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisierte beim Erkalten der entfärbten Lösung und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das 2.4-Dimethoxy-5-chlor-triphenylmethan wird so in Form farbloser, tafelförmiger Krystalle erhalten, die bei 159° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

0.1600 g Sbst.: 0.0672 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.39.

2 g Carbinol und 30 g Ameisensäure. Verlauf wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisiert beim Abkühlen aus und schmilzt nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 159° .

Das 2.4-Dimethoxy-5-chlor-triphenyl-methan kann auch aus dem 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan gewonnen werden, und zwar durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Chloroformlösung dieses Methans. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate verhalten sich ganz gleich.

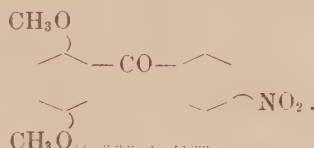
Stuttgart, Technische Hochschule.

100. Hugo Kauffmann und Albrecht de Pay: Über das *p*-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Um den Valenzausgleich beim Benzophenon und seinen Derivaten zu studieren, haben wir eine größere Reihe von substituierten Methoxy-benzophenonen hergestellt. Die erste von uns in Angriff genommene Substanz war das *p*-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon, das wir aus *p*-Nitro-benzoylchlorid und Hydrochinon-dimethyläther gewannen, und das nach verschiedenen Richtungen besonderes

Interesse beansprucht. Die Verbindung zeigt, obgleich sie konstitutiv unveränderlich ist, intensiv gelbe Farbe und ist ein neuer, schöner Beweis dafür, daß die gelbe Farbe von Nitrokörpern auch ohne Umlagerung zustande kommen kann. Da sowohl *p*-Nitrobenzophenon, wie 2,5-Dimethoxybenzophenon farblos sind, so ist nach der Auxochromtheorie anzunehmen, daß in unserer Verbindung Auxochrom und Chromophor im Valenzausgleich stehen, wie folgende Formel es angibt:



Wir haben verschiedene besondere Eigentümlichkeiten an unserem Keton beobachtet. Obgleich das 2,5-Dimethoxybenzophenon leicht mit Phosphorpentachlorid ein Ketonchlorid bildet, setzt sich unser Keton damit nicht um. Die Oximierung bot anfänglich gewisse Schwierigkeiten, die sich aber alle behoben, als wir hierbei Alkalien vermieden und in Gegenwart von Natriumacetat arbeiteten. Es entstehen dann 2 Oxime, die man leicht in reinem Zustand herstellen kann und von denen jedes, wie zu erwarten, sein eigenes Benzoat liefert.

Auffällig ist das Verhalten des Phenylhydrazons. Die Umsetzung des Ketons mit Phenylhydrazin vollzieht sich in Eisessiglösung sehr leicht, und man erhält das Hydrazon zunächst in 2 Formen, die beide rot sind. Die eine schmilzt bei 165°, die andere bei 145°. Man könnte geneigt sein, diese beiden Formen als die den Oximen analogen Isomeren aufzufassen. Dieser Auffassung erwachsen aber dadurch Schwierigkeiten, daß es gelingt, noch eine dritte Modifikation herzustellen¹⁾. Denn beide Formen gehen beim Schmel-

¹⁾ Diese und eine Reihe anderer Tatsachen führen mich zur Vermutung, daß die üblichen Vorstellungen über geometrische Isomerie nicht ganz zutreffend sind. Die geometrische Isomerie läßt sich auf Grund der Teilbarkeit der Valenz noch in ganz anderer Weise erklären als durch die Annahme einer durch die Doppelbindung festgelegten Ebene. Die Fixierung der *cis*- und *trans*- oder *syn*- und *anti*-Formen kann nämlich auch dadurch geschehen, daß die verschiedenen Atome oder Gruppen, welche an die Doppelbindung gekettet sind, verfügbare Valenzreste gegenseitig ausgleichen, daß also z. B. bei den Oximen Valenzlinien, die vom Hydroxyl auslaufen, auf den mit der Gruppe C:N.OH verbundenen Resten endigen. Diese Valenzlinien haben ihren Ausgangspunkt im Sauerstoff und nicht im Wasserstoff des Hydroxyls, denn letzterer kann etwa durch Benzoyl oder ein Metallatom substituiert werden, ohne daß die Isomerie verschwindet.

H. Kauffmann.

zen in einen neuen, roten Körper über, dessen Schmelzpunkt bei 81° liegt. Dieser Körper kann nach Belieben in die eine oder andere ursprüngliche Form zurückverwandelt werden. Bei längerem Erhitzen auf 100° verwandelt er sich in die bei 165° schmelzende Modifikation, beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die bei 145° schmelzende. Daraus ergibt sich, daß das Hydrazon in drei in einander beliebig umwandelbaren Formen auftritt. Diese Tatsache ist mit der üblichen stereochemischen Vorstellung schwer in Einklang zu bringen. Man könnte wohl annehmen, daß nur zwei der Formen geometrisch Isomere darstellen, und daß die dritte nur eine polymorphe Modifikation einer der beiden anderen sei. Diese Annahme scheint aber willkürlich, da sich die drei Modifikationen so leicht in einander überführen lassen, und man durchaus nicht angeben kann, welche von ihnen gerade die polymorphe sein soll.

p-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon.

In eine Lösung von 50 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, 50 g Hydrochinon-dimethyläther und 50 g Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung mit fließendem Wasser allmählich 50 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach kurzer Zeit beginnt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung, und das Reaktionsgemisch geht allmählich in eine schwarze, zähe Masse über. Nach 10-stündigem Stehen wird mit Eiswasser zersetzt und das jetzt gelbbraun gefärbte Produkt mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt. Der braune Rückstand wird nach dem Abgießen der wäßrigen Flüssigkeit mit Sodalösung versetzt und aufs neue ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde mit Wasserdampf behandelt. Nach 4—5-maligem Wiederholen dieses Verfahrens wird der braune Körper, der immer noch viel Harze enthält, mehrmals mit wenig Benzol ausgekocht und der erhaltene gelbe Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 36 % der Theorie. Das so gereinigte Keton bildet gelbe, körnige Krystalle vom Schmp. 126°. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Essigester, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser mit gelber Farbe wieder aus. Das Keton zeigt also Halochromie. Die Substanz verbrennt bei der Analyse sehr schwer.

0.2129 g Sbst.: 0.4875 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.2243 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 740 mm).

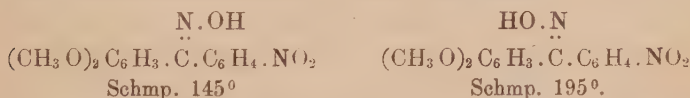
C₁₅H₁₃O₅N. Ber. C 62.70, H 4.53, N 4.87.

Gef. » 62.45, » 4.56, » 4.82.

Oxim. 5 g Keton, 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 8 g Natriumacetat werden in einer Reibschale verrieben und mit 75 ccm Alkohol 2½ Stunden

am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird dabei immer heller. Nach 2-stündigem Stehen in der Kälte wird vom entstandenen Niederschlag, der aus Kochsalz und einem gelben, körnigen Körper besteht, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der gelbe Körper hat den Schmp. 190°. Das Filtrat wird mit viel Wasser verdünnt, die gelbe Ausscheidung, bestehend aus dem isomeren Oxim, Schmp. 137°, filtriert und getrocknet.

Das hochschmelzende Oxim wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollends gereinigt und zeigt dann den Schmp. 195°. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Das niedrigschmelzende Oxim wird zunächst in Krystallen vom Schmp. 137° erhalten. Man bekommt es in reinem Zustande durch Umlagerung des hochschmelzenden, und zwar durch längeres Kochen der Lösung in Toluol. Es schmilzt bei 145° und ist in den oben aufgeführten Lösungsmitteln leichter löslich als das hochschmelzende. Beide Oxime lösen sich in Alkali mit gelber Farbe. Das niedrigschmelzende löst sich aber leichter und ist daher als das stärker saure anzusehen. Man kann vermuten, daß bei ihm aus diesem Grunde OH- und NO₂-Gruppe einander räumlich näher stehen, als beim anderen, daß ihm also die erste der beiden nachfolgenden Formeln entspricht:



Direkte Versuche zur Konfigurationsbestimmung führten bis jetzt nur zu harzigen Produkten und ergaben noch kein bestimmtes Resultat.

Oxim, Schmp. 145°.

0.2024 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.2167 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 741 mm).

C₁₅H₁₄O₅N₂. Ber. C 59.60, H 4.63, N 9.27.
Gef. » 59.31, » 4.95, » 9.45.

Oxim, Schmp. 195°.

0.2239 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₅H₁₄O₅N₂. Ber. C 59.60, H 4.63, N 9.27.
Gef. » 59.72, » 5.20, » 9.52.

Benzoat des hochschmelzenden Oxims. 1 g Oxim, Schmp. 195°, wird in 10-prozentiger Natronlauge gelöst, mit 1.3 g Benzoylchlorid versetzt und in der Wärme geschüttelt. Das Benzoat scheidet sich sofort in dicken, gelben Knollen aus. Das filtrierte und aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet schöne, blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 150°. Ausbeute 1 g.

0.2146 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 731 mm).

C₂₂H₁₈O₆N₂. Ber. N 6.89. Gef. N 6.91.

Benzoat des niedrigschmelzenden Oxims. 1 g Oxim, Schmp. 145°, wird in 10-prozentiger Natronlauge gelöst und mit 1.3 g Benzoylchlorid in der Wärme geschüttelt. Das schwach gefärbte Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 158°. Das Benzoat ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ather und löst sich sehr leicht in Eisessig und Benzol.

0.2147 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{22}H_{18}O_6N_2$. Ber. N 6.89. Gef. N 6.92.

Phenylhydrazon des *p*-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenons.

Löst man 3 g Keton in 75 ccm Eisessig und versetzt die Lösung mit 1.5 g Phenylhydrazin, so scheiden sich im Laufe von 12 Stunden aus der allmählich sich rot färbenden Lösung große, rote Krystalle vom Schmp. 165° ab. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiteren 24–36 Stunden feinere, gelbrote Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation in 2 Körper zerlegt werden können. Der in Alkohol schwer lösliche, gelbrote Körper schmilzt bei 165°, der leicht lösliche, ziegelrote Körper hat den Schmp. 145°.

Bei Versuchen, diese beiden Modifikationen in einander umzuwandeln, bemerkten wir das Auftreten einer dritten Form. Diese entsteht sowohl aus dem hoch- wie aus dem niederschmelzenden Hydrazon durch Erhitzen bis zum Schmelzen. Die Schmelze erstarrt zu einem roten Körper vom Schmp. 81°. Diese neue Form läßt sich in die anderen zurückverwandeln. Sie geht in die hochschmelzende Modifikation durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad und in die niedrigschmelzende durch Krystallisieren aus Alkohol über. Um die bei 165° schmelzende Substanz in die bei 145° schmelzende zu verwandeln, arbeitet man zweckmäßig so, daß man sie in ein Reagenrohr bringt, dieses in ein 175° warmes Ölbad eintaucht und die Schmelze sofort aus Alkohol krystallisiert.

Hydrazon, Schmp. 165°.

0.2202 g Sbst.: 22.0 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 11.14. Gef. N 11.17.

Hydrazon, Schmp. 145°.

0.2033 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 11.14. Gef. N 10.90.

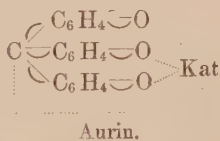
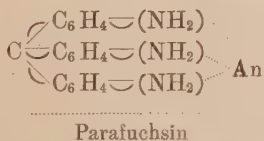
Die Arbeit wird fortgesetzt und auf die isomeren Benzophenon-derivate ausgedehnt.

101. Hugo Kauffmann: Über die Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Schon vor längerer Zeit habe ich bemerkt, daß die Triphenylmethanfarbstoffe, wenn man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz auf sie anwendet, eine neue Formulierung erhalten, welche den älteren überlegen ist. Ähnlich wie die Baeyersche Carboniumtheorie, bricht sie mit der Anschauung, daß diese Farbstoffe von chinoider Konstitution seien; sie hat jedoch vor der Carboniumtheorie den Vorzug, daß sie den wichtigen Einfluß der Auxochrome deutlich hervortreten läßt. Da ich an dem Ausbau der neuen Auffassung, welche wertvolle Beiträge über die Gesetze des Valenzausgleiches verschafft, mit mehreren Mitarbeitern noch beschäftigt bin, so möchte ich hier zunächst nur die Hauptmomente, welche mich zu dieser Auffassung bestimmten, in aller Kürze darlegen¹⁾.

Als Beispiel für die neue Formulierung sei das Parafuchsin gewählt und zum Vergleich mit diesem das Aurin, das nach Baeyer angesichts des gleichen Spektrums eine analoge Konstitution besitzen muß. Ich bediene mich dabei derselben Zeichensprache, wie in meinem Buche über die Valenzlehre:



Die Silben An und Kat sind Abkürzungen von Anion und Kation und bedeuten einwertige Ionen. Die punktierten Linien drücken die Valenzzersplitterung²⁾ dieser Ionen aus, und jede derselben bedeutet ein Bündel Valenzlinien. Die Gesamtzahl der von diesen Ionen auslaufenden Valenzlinien entspricht der Valenzeinheit (ist also gleich der Normalzahl 9). Die Formeln beruhen auf folgenden Überlegungen und Tatsachen.

1. Die drei Benzol-Ringe sind einander völlig gleichartig. Die herkömmliche Theorie betrachtet den einen davon als

¹⁾ Ich habe über diese Auffassung schon in der November-Sitzung des Württ. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker gesprochen (Z. Aug. 25, 76 [1912]). Zu einer Formulierung, die sich dem Sinne nach mit der meinigen in den wesentlichen Zügen deckt, ist inzwischen auch K. Gebhardt gekommen, der mit offenem Blick zeigte, wie wertvoll die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz für das Studium der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe ist (J. pr. [2] 84, 564 [1911]).

²⁾ »Die Valenzlehre«, S. 359. Siehe auch S. 404.

chinoid, somit als von ganz anderer Art wie die beiden anderen. Sie führt zur Vorstellung, daß der chinoide Zustand zwischen den drei Ringen hin- und herzapendeln vermag¹⁾; diese Vorstellung kommt nach der neuen Formel in Wegfall.

Die neue Formulierung erinnert an die Rosenstiehlsche Formel, von welcher sie sich aber dadurch unterscheidet, daß vom Anion des Fuchsin nicht nur dem Zentralkohlenstoff, sondern auch den Auxochromen Valenzlinien zulaufen. Die neue Formel geht in die Rosenstiehlsche über, wenn das Auxochrom dem Anion keine Linien mehr zuwendet, also wenn es extrem schwach ist. Die Zersplitterung der Valenz des Zentralkohlenstoffs ist die Ursache der Farbe²⁾. Die neue Formel sagt dann aus, daß diese Zersplitterung und somit der farbige Zustand umso leichter eintritt, je mehr Valenzlinien das Auxochrom dem Anion zusenden kann, je stärker also das Auxochrom ist.

2. Die chinoiden Formeln sind kein Ausdruck für den von Hantzsch und Osswald³⁾ erbrachten Nachweis, daß die farbigen Basen, als deren Salze die Farbstoffe der Fuchsin-Reihe anzusehen sind, sich als sehr starke Alkalien verhalten⁴⁾. Die Säure der Fuchsin-salze sitzt nach diesen Formeln am chinoiden Rest



oder, genauer ausgedrückt, am Carbinchromophor C:N. Man kann nun aber an zahlreichen Beispielen zeigen, daß Salze, welche durch Addition von Säure am Carbinchromophor entstehen, die Säure nur locker binden. Das Fuchsin müßte also einer sehr starken Hydrolyse unterliegen, was aber der Tatsache, daß seine Farbbase stark alkalisch ist, widerspräche.

Die neue Formulierung hat gegen diesen Widerspruch überhaupt nicht anzukämpfen, da nach ihr der Carbinchromophor gar nicht vorhanden ist. Der stark alkalische Charakter dieser Farbbase ist, wenn man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz zurate zieht, ein Kennzeichen dafür, daß das Kation derselben seine Valenz gegen das Anion nicht in einem einzigen, sondern in vielen getrennten Bündeln betätigt⁵⁾. Dieser Forderung gibt die neue Formel sofort klaren Ausdruck, denn das Anion sendet seine Valenzlinien dem Auxochrom nicht nur von einem Ring, sondern von allen dreien zu. Die Zahl der Bündel ist, da überdies noch eines zum Zentralkohlenstoff geht,

¹⁾ Baeyer, A. 354, 164 [1907]. ²⁾ »Die Valenzlehre«, S. 480.

³⁾ B. 33, 278 [1900]. ⁴⁾ Siehe auch Baeyer, B. 38, 578 [1905].

⁵⁾ »Die Valenzlehre«, S. 365.

mehr als dreimal so groß als nach der chinoiden Formel. Dieses Ergebnis bildet einen wichtigen Grundzug der neuen Auffassung.

Das Fuchsin löst sich in Pyridin ohne Farbumschlag. Wäre die chinoide Formel zutreffend, so müßte nicht nur Wasser, sondern erst recht Pyridin die Säure aus dem Farbsalz herausholen und letzteres leicht in ein Fuchson-imin verwandeln. Da nun aber die Salze der Carbinverbindungen, namentlich wenn stärkere Auxochrome zugegen sind, von viel vertiefterer Farbe als die freien Verbindungen sind, so müßte das Pyridin mit der Beseitigung der Säure zugleich eine wesentliche Farbaufhellung bewirken. Die Tatsache, daß Fuchsin und ebenso seine Phenylderivate sich in Pyridin ohne Farbumschlag lösen, beweist also nochmals die Abwesenheit des Carbinchromophors.

Zur Charakterisierung des Farbumschlags bei Carbinverbindungen seien aus der großen Anzahl von mir studierten Beispielen nur einige wenige herausgegriffen. Wasser bewirkt unter Umständen Zersetzung der Carbinverbindung, Pyridin dagegen holt nur die Säure weg. Das Chlorhydrat des Piperonalanilins ist intensiv orange, die freie Base dagegen weiß. Ähnlich verhalten sich die Salze des Benzalanisidins. Verbindungen, welche den Carbinchromophor zweimal enthalten, zeigen den Farbumschlag ebenfalls. Das Chlorhydrat des Piperonalazins ist tief orangefarben, das Azin selbst nur schwach gelblich. Das gelbe Azin des 2.5-Dimethoxybenzaldehyds bildet tiefrote Salze. Das Chlorhydrat des Cinnamyliden-benzidins ist rot, die Verbindung selbst nur gelb.

3. Zwischen der Farbe der Fuchsin-Farbstoffe und der Halochromie der Triphenylcarbinole besteht, wie schon Baeyer entwickelte, kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied. Beide Erscheinungen haben denselben Ursprung, und die Farbe der Fuchsinfarbstoffe ist nur als eine Halochromie aufzufassen, die ganz besonders leicht eintritt. Das Triphenylcarbinol repräsentiert also das eine Ende, die Fuchsinfarbstoffe das andere Ende einer Reihe halochromer Stoffe.

Die neue Formulierung verlangt, daß innerhalb dieser Reihe Abstufungen vom einen bis zum anderen Ende bestehen, denn je nach seiner Natur und seiner Stellung im Molekül wird ein auxochromer Substituent bald mehr, bald weniger Valenzlinien dem Anion zusenden, d. h. die Halochromie bald mehr, bald weniger begünstigen. Die Abstufungen kann man erzielen, indem man einerseits die Auxochrome möglichst variiert, andererseits sie in wechselnder Zahl und Stellung einführt. Ich habe diese Aufgabe zunächst in der Weise bearbeitet, daß ich mich vorläufig auf das Methoxyl als Auxochrom beschränkte. Diese Gruppe hat, da sie nur schwach auxochrom ist, den Vorteil, daß die durch sie bewirkte Zunahme der Halochromie-

Begünstigung nur in kleinen Stufen erfolgt, daß also die Abstufungen viel feiner gestaltet werden können, als z. B. bei der stark auxochromen Aminogruppe.¹⁾

Jedes einzelne neu eintretende Methoxyl schnürt ein neues Bündel Valenzlinien im Valenzfeld des Anions ab, erhöht somit die Zersplitterung dieses Valenzfeldes, d. h. mit anderen Worten, verstärkt den basischen Charakter der Farbbase. Die Untersuchungen haben ergeben, daß diese Wirksamkeit des Methoxyls nicht in allen Stellungen die gleiche ist. Die größte Wirksamkeit entfaltet das Methoxyl in *para*-Stellung zum Zentralkohlenstoff, also in *para*-Stellung zum Chromophor; dann folgt die *ortho*-Stellung und schließlich die *meta*-Stellung. Sind 2 Methoxyle in ein und demselben Ring zugegen, dann ist die *o,p*-Stellung, d. h. die Resorcinstellung, besonders wirksam. Bei den Tetramethoxyderivaten kann die Resorcinstellung zweimal vorhanden sein; das *o,p,o',p'*-Tetramethoxy-triphenyl-carbinol, zu dessen Darstellung ich Hrn. Dipl.-Ing. F. Kieser veranlaßte, erteilt schon ganz verdünnten Säuren rotviolette Farbe und färbt Wolle schwach rotviolett (bei der Nachbehandlung mit stärkerer Säure blaugrau). Noch viel charakteristischer treten die färbenden Eigenschaften beim *o,p,o',p',o'',p''*-Hexamethoxy-triphenyl-carbinol auf, dessen intensiv rotviolette Eisessiglösung auch bei starkem Verdünnen mit Wasser die Farbe beibehält.

Der besondere Vorzug, den die Resorcinstellung hinsichtlich der basischen Funktionen genießt, zeigt sich auch bei anderen Halochromie-Erscheinungen. Ich habe ihn bei den Benzophenonen beobachtet und gemeinschaftlich mit F. Kieser an Chalkonen verfolgt. Bei den letzteren haben wir namentlich die Tetramethoxyderivate genauer untersucht.

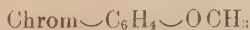
4. Die Abstufung der Halochromie muß sich auch zeigen, wenn man vom anderen Ende der Reihe, also vom Rosanilin ausgeht. Ich beschritt diesen Weg, indem ich die auxochromen Funktionen der NH_2 -Gruppe durch Acylierung schwächte. Beim Acetylieren des Pararosanilins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich einen weißen Körper, der zwar bis jetzt nicht zum Krystallisieren und in analysenreinen Zustand zu bringen war¹⁾, der sich aber in der erwarteten Weise verhält. Er löst sich in Säuren mit roter Farbe, die beim Verdünnen oder auf Zusatz von Natriumacetat wieder verschwindet. Der farbige Zustand ist also viel unbeständiger als beim Parafuchsin, in das sich das Produkt beim Erwärmen mit Säure wieder zurückverwandelt. Ein schönes anderes Beispiel ist das schon von Baeyer und Villiger²⁾ hergestellte Diacetylderivat des *p,p'*-Diamino-triphenyl-carbinols.

¹⁾ Vergl. E. Renouf, B. 16, 1303 [1883]. ²⁾ B. 37, 2860 [1904].

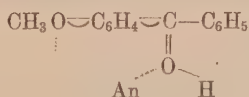
Nach der Auxochromtheorie müssen sich bei der Halochromie von NH_2 -Verbindungen neue Eigentümlichkeiten bemerkbar machen. Wird eine solche Verbindung z. B. in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so besteht die erste Wirkung darin, daß die NH_2 -Gruppe für sich allein und selbständig die Säure addiert und dadurch als Auxochrom ausgeschaltet wird. Die Farbe der Halochromie ist dann annähernd diejenige der Halochromie der Verbindung ohne NH_2 . Wird die NH_2 -Verbindung jedoch vorher acyliert, so können die basischen Eigenschaften des Stickstoffs so weit erniedrigt werden, daß er die Säure nicht mehr selbständig addiert¹⁾. An der Säureaddition ist nun gleichzeitig Chromophor und Auxochrom beteiligt, d. h. wir haben dieselben Verhältnisse wie bei HO - und CH_3O -Verbindungen, und jetzt muß Vertiefung der Halochromie eintreten. Gleich die erste Prüfung bewies die Richtigkeit dieser Anschauung. *o*-Nitrilanilin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, sein Benzolsulfoderivat dagegen gelb. Der Rest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ erniedrigt also die basischen Funktionen des Stickstoffs so stark, daß Halochromie auftritt; die Reste $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}$ sind noch zu schwach sauer, um diesen Effekt zu bewirken. Hr. Dipl.-Ing. Burckhardt hat auf meine Veranlassung diese Erscheinung näher studiert, und sie in analoger Weise in der Anthrachinon- und Chalkon-Reihe angetroffen.

5. Neigung zur Halochromie und Farbe der Halochromie laufen einander nicht parallel. Die Farbe gehorcht den allgemeinen Auxochromregeln. Die Halochromie des *o*-Methoxytriphenylcarbinols ist kirschrot, die des *para*-Derivats ist gelb; die *ortho*-Verbindung bewirkt also wie sonst den tieferen Farbenton. Sind 2 Methoxyle zugegen, so gilt der Verteilungssatz der Auxochrome: Sind die beiden Methoxyle paraständig zu einander, so herrscht die vertiefteste Farbe bei der Halochromie, nämlich tief grün; sind sie orthoständig oder metaständig zu einander, so ist die Halochromie nur rot. Bei anderen halochromen Substanzen, z. B. bei den Derivaten des Benzophenons, habe ich analoge Regelmäßigkeiten beobachtet.

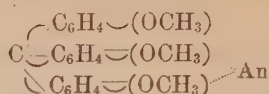
Die Giltigkeit der Auxochromregeln verlangt die Übertragung der allgemeinen Formulierungen der Auxochromtheorie auf die Halochromie der Triphenylcarbinole. Methoxylhaltige Chromogene sind durch das Schema:



¹⁾ s. »Die Valenzlehre«, S. 472. Diese Art der Addition ist z. B. beim Methoxybenzophenon folgendermaßen zu versinnbildlichen:



darzustellen¹⁾, und dieses Schema gibt z. B. für das Trimethoxytriphenylcarbinol:



Diese Betrachtungsweise führt also wieder zur gleichen Formulierung, wie sie eingangs dargelegt wurde.

Die neue Formulierung gestattet ein planmäßiges Eindringen in die Gesetze der Valenzverteilung und ebnet damit der Anwendung der Elektronentheorie die Wege.

102. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpen-Reihe, Cedrenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$).

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Aus dem Cedernholz-Öl, das aus dem Holze von *Juniperus virginiana* dargestellt wird, ist schon seit langer Zeit ein fester Alkohol, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, isoliert worden²⁾, dem man den Namen Cedrol gegeben hat. Dieser Alkohol ist wahrscheinlich tertiärer Natur und liefert bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln das künstliche »Cedren«, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, von dem Semmler und Spornitz³⁾ nachgewiesen haben, daß es mit dem im Cedernholz-Öl natürlich vorkommenden Cedren chemisch identisch ist. Dieser feste Alkohol Cedrol ist auch in anderen ätherischen Ölen, so in jenem von *Cupressus sempervirens* L.⁴⁾, *Origanum smyrnaeum* (?)⁴⁾ und *Juniperus chinensis* (?)⁵⁾ festgestellt worden.

Eigentümlicherweise findet sich das feste Cedrol nicht immer im Cedernholz-Öle vor; es scheint so, als ob die klimatischen Verhältnisse, unter denen das Wachstum von *Juniperus virginiana* steht, einen großen Einfluß ausüben, denn während der Destillation des Cedernholzes mit Wasserdampf dürfte wohl ein Entstehen dieses Alkohols aus etwaigen Isomeren oder anderen Bestandteilen des Holzes

¹⁾ Die Silbe »Chrom« ist eine Abkürzung für das Wort »Chromophore«. »Die Valenzlehre«, S. 511.

²⁾ Walter, A. 39, 247; Gerhardt, Gerhardts Lehrbuch IV, 353 [1856].

³⁾ Unveröffentlichte Mitteilung.

⁴⁾ Schimmel & Co., Berichte 1897, II, 12; 1904, II, 20.

⁵⁾ E. Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Öle«, S. 419.

kaum anzunehmen sein. Da nun der Geruch des Cedernholz-Öles von den Abbauprodukten der Sesquiterpen-Verbindungen desselben herzurühren scheint, so versuchten wir, die übrigen Sesquiterpen-Verbindungen, welche außer dem Cedren und dem festen Cedrol im Cedernholz-Öl vorhanden sind, näher zu untersuchen.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, gelang es uns, aus den hochsiedenden Bestandteilen des Öles durch Behandeln mit Phthalsäureanhydrid einen primären Alkohol, $C_{15}H_{24}O$, zu isolieren, dem wir den Namen Cedrenol geben. Wir wiesen nach, daß das Cedrenol mit dem Cedren in einfacher naher Beziehung steht, nämlich, daß das Cedrenol dasselbe Kohlenstoffskelett besitzt, wie der Kohlenwasserstoff Cedren, sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle einer CH_3 -Gruppe eine $CH_2.OH$ -Gruppe steht.

Aus dem Zusammenhange des primären Alkohols Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$, mit dem Cedren, $C_{15}H_{24}$, ergibt sich dieselbe Analogie wie wir sie bei den primären Alkoholen $C_{15}H_{24}O$ der Santalol-Reihe zu den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, den Santalenen, finden¹⁾. Auch hier hat sich gezeigt, daß die Santalole dasselbe Kohlenstoffskelett besitzen wie die Santalene, nur weisen sie an Stelle einer CH_3 -Gruppe eine $CH_2.OH$ -Gruppe auf. Genau dieselbe Analogie läßt sich auch in der Terpenreihe verfolgen, wo wir u. a. den primären Alkohol Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$, mit dem Pinen, $C_{10}H_{16}$, in demselben ätherischen Öle vergesellschaftet finden²⁾. Auch im Myrtenol steht an Stelle der CH_3 -Gruppe des Pinens die primäre Alkoholgruppe. Ebenso kommt der Gingergras-Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, neben dem Limonen im Gingergras-Öl vor³⁾.

Durch die Auffindung des Cedrenols ist die Natur der Bestandteile der ätherischen Öle und das Nebeneinandervorkommen von Alkohol und Kohlenwasserstoff wesentlich erweitert und geklärt worden.

Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$.

Wir unterwarfen 2 kg Cedernholz-Öl (Schimmel & Co.), $d_{20} = 0.9551$, $\alpha_D^{20} = -25^\circ$, einer systematischen Fraktionierung und erhielten nach mehrmaliger Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion I. Sdp₇. = 120–130°, 1345 g, $d_{20} = 0.941$, $\alpha_D^{20} = -42^\circ$.

» II. Sdp₇. = 131–145°, 105 g, $d_{20} = 0.974$, $\alpha_D^{20} = +6^\circ$.

» III. Sdp₇. = 145–152°, 210 g, $d_{20} = 0.9914$, $\alpha_D^{20} = +20^\circ$.

» IV. Sdp₇. = 152–170°, 290 g, $d_{20} = 1.0020$, $\alpha_D^{20} = +17.5^\circ$.

¹⁾ F. W. Semmler und K. Bode, B. **40**, 1128 [1907].

²⁾ F. W. Semmler und K. Bartelt, B. **40**, 1363 [1907].

³⁾ F. W. Semmler und B. Zaar, B. **44**, 460 [1911].

Die Analyse dieser letzten Fraktion ergab folgendes Resultat:

0.1006 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.82, H 10.91.

C₁₅H₂₆O. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.33, » 11.35.

Aus der Analyse dieser Fraktion schien uns hervorzugehen, daß nicht reine Sesquiterpenalkohole, C₁₅H₂₆O, vorliegen, sondern daß Verbindungen vorhanden sein müssen, die weniger Wasserstoff aufweisen. Nach den Erfahrungen, die früher in der Santalol-Reihe gemacht worden waren, wurde die letzte Fraktion zur Abscheidung etwaiger primärer Alkohole in folgender Weise behandelt: 6 Portionen zu je 50 g der zwischen 152° und 170° bei 7 mm Druck siedenden Alkoholfraktion wurden mit der gleichen Menge trockenem Phthalsäureanhydrid und der vierfachen Menge absoluten Benzols 3 1/2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dieser Zeit das Benzol im Vakuum vollkommen abgedunstet, der Rückstand in Äther aufgenommen und dem Äther mittels verdünnter Sodalösung vorsichtig die sauren Bestandteile (Phthalestersäure und Phthalsäure) entzogen. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit 20-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und der Alkohol mittels Äther extrahiert und demselben durch mehrmaliges vorsichtiges Ausschütteln mit Wasser die im Äther teilweise gelösten Seifen entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl mit folgenden Eigenschaften:

Sdp₁₀. = 161—167°, d₂₀ = 1.0098, α_D²⁰ = + 1°, n_D²⁰ = 1.5230.

C₁₅H₂₄O⁺. Mol.-Ref. Ber. 65.93. Gef. 66.56.

Das Destillat ist äußerst zähflüssig und stellt einen farblosen Sirup dar.

0.1078 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.1083 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.82, H 10.91.

C₁₅H₂₆O. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.80, 82.00, » 11.24, 10.99.

Die Ausbeute betrug aus je 50 g hochsiedender Fraktion 11.5 g des primären Alkohols.

Über die von Phthalestersäure nicht angegriffenen Bestandteile der hochsiedenden Fraktion soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Cedrenol-acetat, C₁₇H₂₆O₂.

Da nun zweifellos der ganzen Darstellungsweise nach ein primärer Alkohol vorliegt, so mußte man annehmen, daß sich Cedrenol auch vollständig acetylieren läßt. Um das Acetat zu gewinnen, verfahren wir

folgendermaßen: 5 g Alkohol wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, das Essigsäureanhydrid durch Waschen mit Soda entfernt und der Äther verdunstet. Wir erhielten folgende Fraktion:

$$\text{Sdp}_{9.} = 165-169^{\circ}, d_{20} = 1.0168, n_D^{20} = 1.5021, \alpha_D^{20} = -2^{\circ}.$$

$$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2 |^{-}. \text{ Mol.-Ref. Ber. 75.52. Gef. 76.04.}$$

Das Acetat stellt eine farblose, recht leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit dar.

$$0.0959 \text{ g Sbst.: } 0.2736 \text{ g CO}_2, 0.0870 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2. \text{ Ber. C 77.86, H 9.85.}$$

$$\text{Gef. } \gg 77.81, \gg 10.15.$$

Durch Verseifen des Acetats mittels alkoholischer Kalilauge wurde das Cedrenol regeneriert; dieses reinste Cedrenol besitzt folgende Daten:

$$\text{Sdp}_{9.5.} = 166-169^{\circ} \text{ (Thermometer im Dampf), } d_{20} = 1.0083, \alpha_D^{20} = \pm 0^{\circ}, \\ n_D^{20} = 1.5212.$$

$$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O} |^{-}. \text{ Mol.-Ref. Ber. 65.93. Gef. 66.35.}$$

Cedrenol-chlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}$.

Wenn auch die Darstellung der Chloride aus primärem Alkohol in Bezug auf die Ausbeute viel zu wünschen übrig läßt, wie auch aus den Erfahrungen bei Myrtenol hervorgeht, so bieten doch diese Chloride ein vorzügliches Ausgangsmaterial, um von ihnen aus durch Reduktion in alkalischer Lösung zu den dem Alkohol zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen; genau so wie Myrtenol in Pinen, Gingerol in Limonen überführbar ist, kann auch Cedrenol in Cedren umgewandelt werden.

6 g Cedrenol wurden in absolut-petrolätherischer Lösung in $6\frac{1}{2}$ g Phosphorpentachlorid behandelt. Es fand lebhafte Salzsäureentwicklung statt. Zur Beendigung der Reaktion wurde 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt von etwas überschüssigem PCl_5 abgegossen, mit Wasser und Soda gewaschen, getrocknet und destilliert:

$$\text{Sdp}_{10.} = 150-165^{\circ}, d_{20} = 1.001.$$

Das Chlorid stellt eine fast farblose Flüssigkeit dar.

Cedren, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$.

Zur Darstellung des dem ungesättigten Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, dem Acetat $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$, sowie dem Chlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}$ zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, wurde das beschriebene Chlorid

auf folgende Weise reduziert: 5 g des Chlorids wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf 8 g Natrium fließen gelassen, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen, eingedampft und das zurückbleibende Öl destilliert. Der über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

$\text{Sdp}_{7.} = 117-130^{\circ}$, $d_{20} = 0.931$, $n_D = 1.5080$, $\alpha_D^{20} = -3^{\circ}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Mol.-Ref. Ber. 64.45. Gef. 65.32.

0.0934 g Subst.: 0.2980 g CO_2 , 0.0969 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. » » 87.38, » 12.62.

Gef. » 87.96, » 11.73.

Man kann auch derart verfahren, daß man das Chlorid vor der Reaktion mit Natrium und Alkohol nicht destilliert, sondern das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Cedrenol direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Wir erhielten nach zweimaliger Destillation über Natrium 2 Fraktionen:

I. $\text{Sdp}_{8.5.} = 117-124^{\circ}$, $d_{20} = 0.929$, $\alpha_D^{20} = +13^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.5052$.

II. $\text{Sdp}_{8.5.} = 140-170^{\circ}$.

Letztere Fraktion stellte der Analyse nach einen Oxyäthyläther dar.

Wie hieraus hervorgeht und nicht anders zu erwarten ist, weichen die physikalischen Eigenschaften, namentlich die Polarisierung der auf diese beiden Weisen dargestellten Cedrene von einander ab. Wahrscheinlich spielt die Art der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und die nachfolgende Destillation des Chlorids im Vakuum bei relativ hoher Temperatur eine invertierende Rolle.

Für uns kam es jedoch in erster Linie darauf an, die chemische Natur des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ festzulegen, und dies gelang durch Überführung der erhaltenen Kohlenwasserstoffe in die von F. W. Semmler und F. Risse¹⁾ beschriebene Cedren-dicarbon-säure.

Cedren-ketosäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$, und Cedren-dicarbon-säure,
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

Der bequemste Weg, Cedren zu identifizieren, dürfte in der Darstellung der festen Dicarbon-säure vom Schmp. 182.5° liegen. Zu diesem Zwecke ozonisierten wir nach der bewährten Vorschrift von Semmler und Risse den Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung und zersetzten in bekannter Weise das Ozonid. Als sauren Bestandteil

¹⁾ B. 45, 358 [1912].

der Ozonisierung erhielten wir aus 5 g Kohlenwasserstoff 1.2 g Cedren-ketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$, deren Siedepunkt bei 8 mm zwischen 202° und 211° liegt, und deren physikalische Daten vollkommen übereinstimmen mit jener Ketosäure, die Semmler und Risse aus dem natürlichen Cedren erhielten.

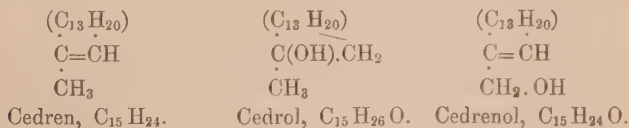
1.2 g der beschriebenen Cedren-ketosäure wurden in Natronlauge gelöst und zu einer Lösung von 4 g Natronlauge 75 ccm Wasser und 6 g Brom zugefügt. Es schied sich nach kurzer Zeit eine bedeutende Menge von Bromoform ab. Nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung wurde diese unter Versetzen mit Bisulfitlösung mit Schwefelsäure angesäuert und die sich ausscheidende Säure in Äther gegossen, der Äther verdampft, der Rückstand kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert und in stark verdünntem Alkohol gelöst. Der Alkohol wurde hierauf abgedampft, die wäßrige Lösung von etwas ausgeschiedenem Öle filtriert und erkalten gelassen. Es schieden sich von etwas Öl durchsetzte Krystalle aus, zu deren Reinigung erst eine mehrfache Umkrystallisation aus verdünnter Salpetersäure notwendig war. Die gereinigte Säure zeigte den Schmp. von 179.5° und erwies sich als identisch mit der Cedren-dicarbonsäure¹⁾.

Zusammenfassung der Resultate.

I. In dem Cedernholzöl findet sich außer dem festen Cedrol, $C_{15}H_{26}O$ vom Schmp. 85° ein primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$, der tricyclisch und einfach ungesättigt ist und dem wir den Namen Cedrenol geben, in einer Ausbeute von ca. 3 % vor.

II. Dem primären Alkohol liegt dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde wie dem Cedren.

III. Die Konstitution des Cedrenols ist demnach eindeutig bestimmt: es muß die primäre Gruppe $CH_2.OH$ im Cedrenolmolekül an der Stelle stehen, wo sich sowohl im Cedren als auch im festen Cedrol die CH_3 -Gruppe befindet. Demnach verhält sich das Cedren zum Cedrol und zum Cedrenol so wie



Wir stehen nicht an, im Cedrenol event. ein bicyclisches System der Terpenreihe anzunehmen, verbunden mit einem anderen monocyclischen System.

Breslau, Technische Hochschule.

¹⁾ loc. cit.

103. Gustav Heller: Über anomale Friedel-Craftssche Reaktionen,

[Mitteilung a. d. Labor. für angewandte Chemie v. E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

Die Loslösung von Substituenten bei organischen Verbindungen und Fixierung an anderer Stelle unter Herstellung von neuen Gleichgewichten ist in der organischen Chemie nur in wenigen Fällen bekannt und auch dann in der Regel bloß in Form von irreversiblen Reaktionen, wobei der Temperatur meist eine ausschlaggebende Rolle zukommt, so beim Übergang von Salicylsäure in *p*-Oxybenzoesäure, bei der Umwandlung von 1.4-Naphthylamin-sulfosäure über 1.5 in 1.6 und bei der Hofmannschen Umlagerung von Alkylen.

Eine Ausnahme bildet das Aluminiumchlorid, welches imstande ist, schon bei mäßigen Temperaturen Alkylgruppen aus aromatischen Substanzen loszulösen und an anderen Stellen substituierend einzuführen. So berichten Anschütz und Immendorff¹⁾, daß durch Einwirkung des Chlorids auf Toluol sich Benzol und Xylole bilden; aus *m*-Xylol entstanden Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol. Die Reaktion ist ungefähr zur selben Zeit von O. Jacobsen²⁾ an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, darunter auch höher methylierten, eingehend untersucht worden. Ferner haben Heise und Töhl³⁾ gefunden, daß aus Äthylbenzol und Aluminiumchlorid bei 100° nach 10-stündigem Erwärmen sich neben unveränderter Substanz Benzol, zwei Diäthylbenzole, Triäthylbenzol und höher molekulare Verbindungen isolieren ließen. Aus Isopropylbenzol bildet sich neben Propan, Benzol, Diisopropylbenzole und anderes, und die Reaktion geht schon bei 50° von statten. Auch Normalpropyl- und *n*-Butylbenzol, sowie die Xylole zeigten Alkylwanderung.

C. Radziewanowski⁴⁾ fand, daß bei der Einwirkung von Bromäthyl und Aluminiumchlorid auf Benzol, neben 52% Äthylbenzol, 7.4% Diäthylbenzole, 5.1% Triäthylbenzole und höher siedende Kohlenwasserstoffe entstehen, daß aber bei erneuter Einwirkung von Aluminiumchlorid auf diese Nebenprodukte und Benzol wieder Äthylbenzol gebildet wird.

Diese Fähigkeit stempelt das Aluminiumchlorid zu einem der energischsten Reagenzien der organischen Chemie.

Obwohl es nun gelungen ist, die Friedel-Craftssche Reaktion zur Darstellung von Ketonsäuren in vielen Fällen so auszugestalten,

¹⁾ B. 17, 2816 [1884]; 18, 657, 662 [1885]. ²⁾ B. 18, 338 [1885].

³⁾ A. 270, 155. ⁴⁾ B. 27, 3235 [1894].

daß sie glatt verläuft, tritt auch hier in einigen Fällen jene auffallende Nebenwirkung zutage. Sie bleibt allerdings zuweilen aus, wo man sie nach den oben angeführten Tatsachen erwarten sollte, so bei der Kondensation des Toluols, offenbar deshalb, weil die Bildung der Ketonsäuren die begünstigtere Reaktion ist. Dagegen zeigte es sich¹⁾, daß *p*-Xylol bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid keine einheitliche Säure liefert.

Einer sehr auffälligen Tatsache sind wir dann beim Kondensieren von Halogen-toluolen begegnet: *o*- und *p*-Chlor-toluol waren zwar in recht glatter Weise kombinierbar²⁾ und die erhaltenen Chlor-toluyl-benzoesäuren, sowie die daraus entstehenden Chlor-methyl-anthrachinone zeigten normales Verhalten; aber es ergab sich, daß *o*- und *p*-Brom-toluol sich nur mit mäßiger Ausbeute kondensieren ließen, daß hierbei Gemische von mehreren Säuren entstanden, aus denen eine einheitliche Verbindung sich nur mit großen Verlusten isolieren ließ, und was das Merkwürdigste war, aus *o*- und *p*-Bromtoluol wurden identische Substanzen erhalten. Da nur *p*-Bromtoluol krystallisiert, wurde zuerst ein Gehalt von diesem im *o*-Bromtoluol vermutet; als wir aber diese Verbindung aus reinem *o*-Toluidin selbst darstellten und daraus wieder dieselbe Säure erhielten, mußte diese Annahme verlassen werden. Es wurde dann auch *m*-Brom-toluol aus *m*-Toluidin hergestellt und mit Phthalsäureanhydrid kondensiert, und nun ließ sich aus dem erhaltenen Säuregemisch wieder nur eine Brom-toluyl-benzoesäure isolieren, welche ebenfalls identisch war mit der aus den Isomeren gewonnenen. Durch Kondensation entstand dann in allen drei Fällen aus den reinen Säuren ein und dasselbe Brom-methyl-anthrachinon.

Hier ist also offenbar die Kondensation der Bromtoluole verbunden mit der Einstellung eines Gleichgewichts der Substituenten in den Halogenkohlenwasserstoffen, wobei möglicherweise das Brom seinen Platz behält und nach *para* hin orientiert wird und nur die Methylgruppe wandert. Für das Brom-methyl-anthrachinon konnte die Stellung der Substituenten mit völliger Schärfe ermittelt werden, sie entspricht der Formel I, woraus sich dann für die zugrunde lie-



gende Säure zwei Möglichkeiten ergeben, von denen aber II das wahrscheinliche Symbol ist.

¹⁾ B. 43, 2891 [1910].

²⁾ B. 41, 3630, 3634 [1908].

Die β -Stellung des Broms ergibt sich aus Folgendem: Diesbezügliche Versuche bei den Chlor-methyl-anthrachinonen ergaben, daß unter bestimmten Bedingungen ein Unterschied in der Austauschbarkeit des Halogens gegen basische Reste besteht, je nachdem die α - oder die β -Stellung substituiert ist. Erhitzt man die zu prüfende Substanz mit Anilin oder *p*-Toluidin unter Zusatz von Natriumacetat 8–10 Stunden auf den Siedepunkt der Base, so wird Halogen in α -Stellung herausgenommen, während solches in β -Verbindung unverändert bleibt. Da das zu prüfende Brom-methyl-anthrachinon hierbei kein Kondensationsprodukt gab, muß das Halogen als in β befindlich angenommen werden.

Der Platz der Methylgruppe ließ sich dann in der Weise ermitteln, daß die zu prüfende Substanz mit amylalkoholischem Natrium und Zinkstaub erhitzt wurde; dabei wurde das Brom entfernt und β -Methyl-anthrachinon erhalten. Nach diesem Befund ist nur die Konstitution eines 2-Brom-3-methyl-anthrachinon, entsprechend obiger Formel, möglich.

Experimenteller Teil.

(Mit Erich Grünthal und Hans Ruhtenberg.)

Zur Darstellung der Ketonsäure wurden 50 g reines, krystallisiertes *p*-Bromtoluol, 35 g Phthalsäureanhydrid und 70 g Aluminiumchlorid in dem früher beschriebenen Apparate¹⁾ unter Verwendung eines 200-ccm-Kolbens in Reaktion gebracht. Die Salzsäureentwicklung wird erst bei 55° merklich; es wurde deshalb zuerst die Masse einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei sie sich dunkelrot färbte, und dann allmählich bis 75° erhitzt, wodurch das Zwischenprodukt immer zäher wurde. Die Aufarbeitung geschah in üblicher Weise und lieferte eine krystallinische Säure in einer Ausbeute bis zu 75 % der Theorie. Beim Umkrystallisieren blieben stets große Mengen Substanz in der Mutterlauge und ließen sich dann nicht weiter reinigen. Eine einheitliche Verbindung wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol, wobei die Substanz sich mit Lösungsmittel ausschied, und daran anschließend aus Eisessig erhalten. Es resultierten dann lange, farblose Nadeln vom Schmp. 183–184°, welche von den meisten Lösungsmitteln leicht, nur von Ligroin schwer aufgenommen werden. Die Säure bildet ein aus überschüssigem Ammoniak in farblosen Blättchen sich ausscheidendes Salz und ist der obigen Darlegung zufolge als *p*-Brom-*m*-toluyl-*o*-benzoesäure zu bezeichnen.

¹⁾ B. 41, 3631 [1908].

0.1514 g Sbst.: 0.3119 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.2977 g Sbst.: 0.1737 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₃Br. Ber. C 56.41, H 3.45, Br 25.06.

Gef. » 56.19, » 3.66, » 24.83.

Die Kondensation mit *o*-Brom-toluol bietet nur die Abweichung, daß die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, aber erst gegen 60° lebhaft wird. Aussehen und Konsistenz entsprechen obigem Versuch. Die Robausbeute an Säure beträgt hier auch 60% und mehr, aber bei der Reinigung entstehen ebenfalls Verluste, und es wird schließlich eine nach Schmelzpunkt (mit Mischprobe) sowie Krystallform identische Ketonsäure erhalten. Es hat den Anschein, als ob die Rohsäure nicht nur gleiche Mengen *p*-Brom-*m*-toluyl-*o*-benzoesäure enthielte, wie vorhin, sondern ein angenähert identisches Gleichgewicht bildet.

Bei Anwendung von *m*-Brom-toluöl schließlich, welches aus *m*-Toluidin durch die Sandmeyersche Reaktion dargestellt wurde, war der Verlauf der Umsetzung wie bei der *para*-Verbindung; auch die Robausbeute, sowie die Art der Reinigung war dieselbe, und die resultierende Substanz erwies sich wieder als identisch mit der obigen. In allen Fällen wurden nach 3—4-maligem Umkrystallisieren schließlich nur 2—3 g reine Säure erhalten.

2-Brom-3-methyl-anthrachinon.

Die Kondensation der Säure erfolgt recht glatt durch Eintragen in die 8-fache Menge 20% SO₃ enthaltender Schwefelsäure und 2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser resultierte die Verbindung als schwach gelbes Produkt, welches noch mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Ausbeute 85% der Theorie. Die Substanz ist in heißem Eisessig und Chloroform leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in langen, schwach strohgelben Nadeln. Auch aus Benzol und Ligroin läßt sie sich reinigen. Schmp. 219—220°.

0.1668 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

C₁₅H₉O₃Br. Ber. C 59.79, H 3.01, Br 26.56.

Gef. » 59.73, » 3.33, » 26.49.

Die Kondensation wurde mit den drei Präparaten, welche aus den isomeren Bromtoluolen gewonnen waren, durchgeführt und auch hier wieder identische Produkte erhalten.

1-Methyl-4-anilino-anthrachinon.

In einem mit Steigrohr versehenen, im Ölbad befindlichen Kölbchen wurden 2 g 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon mit 12 g Anilin und

2 g geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat bei 185° ca. 10 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Beim Behandeln mit Salzsäure scheidet sich ein dunkles Harz ab, welches allmählich krystallinisch wird und dann nochmals mit Salzsäure und Wasser verrieben wird. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man rötlich schwarze, gebogene Nadeln und Stäbchen vom Schmp. 144° ; sie sind in Chloroform, Aceton und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Substanz wird nicht von rauchender Salzsäure, von konzentrierter Schwefelsäure aber mit grünlicher Farbe aufgenommen.

0.1442 g Sbst.: 5.8 ccm N (18° , 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.68.

Das in analoger Weise dargestellte *p*-Toluidino-methyl-anthrachinon ist in Lösung dunkelblutrot und krystallisiert aus Aceton und Eisessig in tief dunkelroten Stäbchen vom Schmp. $159-160^{\circ}$. Die Lösungsverhältnisse sind sehr ähnlich.

0.1145 g Sbst.: 4.4 ccm N (21° , 761 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.46.

Unter gleichen Bedingungen tritt *o*-Chlor-methyl-anthrachinon¹⁾, in welchem das Chlor als in β -Stellung befindlich nachgewiesen ist, mit den Basen nicht in Reaktion. Es muß deshalb als ausreichender Beweis für die β -Stellung des Halogens in obigem Brom-methyl-anthrachinon das Versuchsergebnis angesehen werden, daß bei 16-stündigem Erhitzen der Verbindung mit *p*-Toluidin unter obigen Verhältnissen ein Austausch des Broms nicht stattfand.

Überführung von 2-Brom-3-methyl-anthrachinon in β -Methyl-anthrachinon.

4 g gepulvertes Ätznatron wurden mit 40 g Amylalkohol 1 Stunde zum Sieden erhitzt; dann wurde die Flüssigkeit abgegossen und nach Zugabe von 1 g Brom-methyl-anthrachinon und 2 g Zinkstaub $2\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei Rotfärbung eintrat. Nach dem Erkalten wurde an der Saugpumpe filtriert; die Anthranol enthaltende Lösung färbte sich durch Oxydation an der Luft allmählich grün und ging in Chinon zurück. Sie wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt, verdampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Es resultierten 0.2 g halogenfreie, krystallisierte Substanz, welche im wesentlichen aus β -Methyl-anthrachinon bestand und durch Umkrystallisieren aus Ligroin rein erhalten wurde.

o-Chlor-methyl-anthrachinon verliert unter diesen Bedingungen kein Halogen.

¹⁾ B. 41, 3637 [1908].

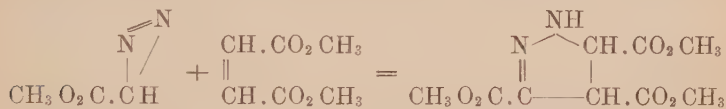
104. August Darapsky:

Über die Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners.

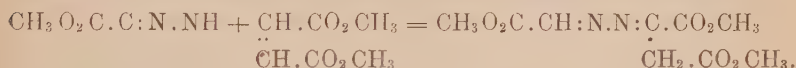
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Nach den ausführlichen Untersuchungen von Ed. Buchner¹⁾ vereinigt sich Diazoessigester mit Carbonsäureestern der Äthylenreihe zu Estern von Pyrazolin-carbonsäuren. Den so aus Diazoessigester und Fumarsäureester entstehenden Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester²⁾,



betrachtet C. Bülow³⁾ neuerdings, nur auf Grund theoretischer Erwägungen, als das *gemischte* Azin des [Glyoxylsäure-oxalessigsäure]-esters, dessen Bildung er folgendermaßen formuliert:



Trotz der eingehenden Widerlegung seiner Ansichten durch Buchner⁴⁾ hält Bülow⁵⁾, wiederum ohne jegliche experimentelle Begründung, daran fest, daß Buchners Anschauungen und Gleichungen über die Bildung der sogenannten Pyrazolincarbonensäuren durch seine neue Theorie des wirklichen Reaktionsverlaufs von Grund aus abgeändert und in vollen Einklang gebracht worden sind mit den charakteristischen Eigenschaften des Endkörpers«.

Es läge für mich kein Anlaß vor, in die Diskussion einzugreifen, wenn ich nicht vor einiger Zeit im Anschluß an die gemeinsamen Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller⁶⁾ über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien einer Reaktion begegnet wäre, aus welcher die Unhaltbarkeit der Spekulationen Bülows ohne weiteres hervorgeht.

Ich konnte zeigen, daß der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäureester, der nach älteren Beobachtungen von Curtius und Koch⁷⁾ aus Diazobernsteinsäureester beim Erhitzen entsteht,

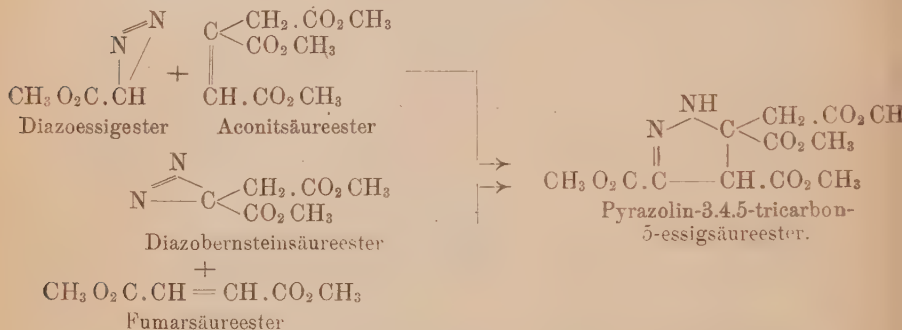
¹⁾ Vergl. besonders A. **273**, 214 [1893]. ²⁾ Ebenda 226.

³⁾ B. **44**, 3710 [1911]. ⁴⁾ B. **45**, 117 [1912]. ⁵⁾ B. **45**, 528 [1912].

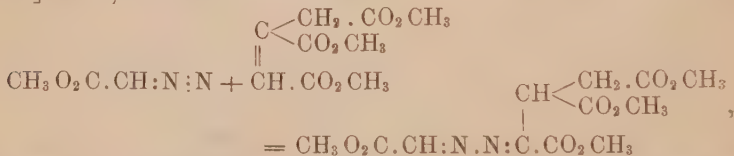
⁶⁾ B. **41**, 3161 [1908].

⁷⁾ B. **18**, 1299 [1885]; Curtius und Jay, J. pr. [2] **39**, 53 [1889].

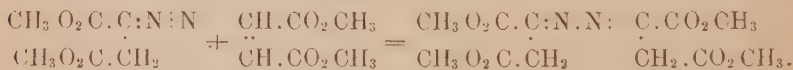
völlig identisch ist mit dem von Buchner und Witter¹⁾ durch Vereinigung von Diazoessigester und Aconitsäureester dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigester. Der Diazobernsteinsäureester geht dabei zum Teil unter Austritt von Stickstoff in Fumarsäureester über, welcher letzterer sich sodann mit unverändertem Diazoester zum Pyrazolin-Ring zusammenschließt; in der Tat wurde die gleiche Verbindung von mir auch aus fertigem Fumarsäureester und Diazobernsteinsäureester gewonnen²⁾:



Nach der neuen Theorie Bülow's sollte aus Diazoessigester und Aconitsäureester das *gemischte* Azin des [Glyoxylsäure-oxalbernsteinsäure]-esters,



aus Diazobernsteinsäureester und Fumarsäureester dagegen eine davon gänzlich verschiedene Verbindung, nämlich das *symm.* Azin des Oxalessigsäureesters, hervorgehen, dessen Entstehung aus Diazobernsteinsäureester beim Erhitzen bereits Curtius und Koch³⁾ vorläufig annahmen, und das diese „*unsymm.* Azinbernsteinsäureester“ nannten:



Nach Bülow müßte aus Diazobernsteinsäureester allein obiges *symm.* Azin um so leichter entstehen, als ja hier das zu seiner Bildung erforderliche Methylenderivat in statu nascendi angenommen werden kann:



¹⁾ B. 27, 873 [1894].

²⁾ B. 43, 1095 [1910].

³⁾ B. 18, 1304 [1885].

Ein Unterschied im Reaktionsverlauf existiert aber nur insofern, als aus Diazoessigester meist ein Ester vom Schmp. 104° ¹⁾, aus Diazobernsteinsäureester dagegen vorwiegend eine stereoisomere Verbindung vom Schmp. 154° ²⁾ erhalten wird. Seiner Theorie zuliebe wird nun vielleicht Bülow die von Buchner und Witter³⁾ theoretisch und experimentell begründete Stereoisomerie der beiden Ester bezweifeln und nur das niedriger schmelzende Isomere als Azin, das höher schmelzende dagegen, das aus ersterem mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte entsteht, in Übereinstimmung mit Buchner und Witter als Pyrazolinderivat formulieren. Sucht doch neuestens Bülow⁴⁾ die Bildung von Phenylpyrazolin-chlorhydrat aus dem Kondensationsprodukt von Diazoessigester mit Zimtsäureester beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure im Sinne der bekannten Umlagerung der aliphatischen Aldazine und Ketazine in Pyrazoline nach Curtius und Foersterling⁵⁾ zu erklären, ohne freilich auf diese naheliegende Analogie hinzuweisen.

Nun haben allerdings Franke⁶⁾, sowie besonders Frey und Hofmann⁷⁾ gezeigt, daß aliphatische Aldazine und Ketazine außer durch die dazu von Curtius und Foersterling ursprünglich angewandte Maleinsäure auch durch Mineralsäuren in Gegenwart wenig dissoziierender Lösungsmittel sich zu Pyrazolinen umlagern, aber zugleich die alten Beobachtungen von Curtius und seinen Schülern⁸⁾ bestätigt, wonach wäßrige, verdünnte Mineralsäuren in anderem Sinne reagieren, indem diese schon in der Kälte Hydrazinsalz abspalten. Letzteres ist nun aber, wie ich mich durch erneute Prüfung meiner alten Präparate überzeugen konnte, weder mit obigem Ester vom Schmp. 104° , noch mit seinem Isomeren vom Schmp. 154° der Fall; ja selbst bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern beide Verbindungen keine Spur Hydrazinsalz, und genau ebenso verhielt sich auch ein von meinen Untersuchungen über den sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäureester⁹⁾ herstammendes Präparat von dem Buchnerschen Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester.

Die von Bülow für die Kondensationsprodukte von fetten Diazoverbindungen mit Äthylenkörpern vorgeschlagenen offenen Azinformeln stehen somit zweifellos im Widerspruch mit den Tatsachen, denen einzig die alte Buchnersche Auffassung Rechnung trägt.

¹⁾ B. **27**, 873 [1894]. ²⁾ B. **43**, 1109, 1110 [1910]. ³⁾ B. **27**, 869 [1894].

⁴⁾ B. **45**, 532 [1912]. ⁵⁾ B. **27**, 770 [1894]. ⁶⁾ M. **20**, 855 [1899].

⁷⁾ M. **22**, 762 [1901].

⁸⁾ J. pr. [2] **44**, 163 [1891]; **58**, 326 [1898]. ⁹⁾ B. **43**, 1112 [1910].

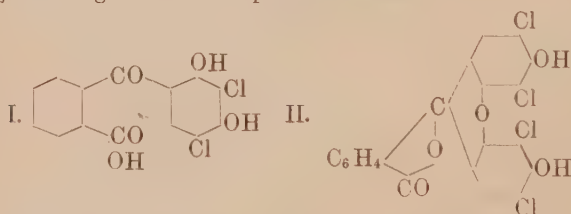
105. C. Mettler: Zur Kenntnis der [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure: ihre Umwandlung in Tetrachlor-fluorescein und in Anthrachinon-derivate.

[Mitt. a. d. wissenschaftl. Labor. d. Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Basel.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

Seit den grundlegenden Arbeiten Ad. Baeyers¹⁾ hat das Fluorescein eine zeitlang im Vordergrund des Interesses der Farbstoffchemiker gestanden, weil es Caro²⁾ geglückt war, dieses durch Bromieren in das leuchtend rote Eosin überzuführen. Auffallenderweise ist eine entsprechende Chlorverbindung nicht bekannt geworden, was wohl darin seinen Grund haben mag, daß es bei gelinder Chlorierung nur gelingt, zwei Atome Chlor in das Fluoresceinmolekül einzuführen, während bei Anwendung energischer Mittel eine völlige Zertrümmerung des Farbstoffes stattfindet³⁾.

Ebensowenig läßt sich das leicht zugängliche Spaltungsprodukt des Fluoresceins: die [Dioxy-benzoyl]-benzoesäure auf dem üblichen Weg chlorieren. In Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung lernte ich im Sulfurylchlorid ein Mittel kennen, das spielend leicht gestattet, das genannte Ziel zu verwirklichen, und gelangte so zu einer [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (I), die in ihren Reaktionen das völlige Analogon des Bromprodukts vorstellt.



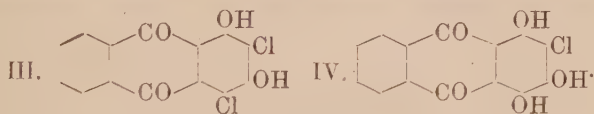
In gleicher Weise, wie R. u. H. Meyer⁴⁾ dieses zum Aufbau des Eosins verwertet haben, läßt sie sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das noch unbekannte Tetrachlor-fluorescein (II) überführen. Es stellt eine wohlcharakterisierte Substanz vor, deren Ausfärbungen auf Seide an Schönheit, Fluorescenz und Nuance denen des Eosins gleichkommen und höchstens eine Spur gelbstichiger erscheinen. Bekanntlich hat Caro⁵⁾ auf Grund der Eigenschaften des roten Eosins und des blaustichigeren Tetrajod-fluoresceins einst die Vermutung ausgesprochen, daß Chlor, Brom und Jod an-

¹⁾ A. 183, 24 [1876]. ²⁾ B. 7, 1743 [1874]. ³⁾ D. R.-P. 230 737 [1911].

⁴⁾ B. 29, 2624 [1896]. ⁵⁾ B. 25, 1050 [1892].

scheinend im Verhältnis der mit ihrem Eintritt steigenden Beschwerde des Moleküls eine Reihe von gelblichen bis bläulichen Eosinen hervorbringen. Aus den Eigenschaften des Tetrachlor-fluoresceins ersieht man, daß sich dieser Einfluß hier kaum bemerkbar macht, so daß also in erster Linie Anzahl und Stellung der Halogenatome für die Farbenvertiefung des Fluoresceins ausschlaggebend sind.

Von den Reaktionen der [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure verdient die Überführung in Anthrachinon-derivate Interesse. In der Tat findet ein derartiger Ringschluß leicht statt, wenn man zur Kondensation rauchende Schwefelsäure und Borsäure verwendet, und zwar erhält man je nach der Temperatur, die man innehält, zwei verschiedene einheitliche Verbindungen. Ihren Eigenschaften gemäß gibt sich die eine als Dichlor-xanthopurpurin (III) und die andere als das durch Ersatz von Chlor durch Hydroxyl erhaltliche Chlor-purpurin (IV) zu erkennen, was leicht verständlich erscheint im Hinblick auf die von Heller¹⁾ und von Plath²⁾ ausgeführten Untersuchungen und zudem noch durch Ausfärbungen auf vorgebeizte Baumwollstreifen nach Scheurer-Kestner bestätigt wurde.



[Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (Formel I).

Zu 100 g [Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, die mit der gleichen Gewichtsmenge trockenen Äthers überschichtet werden, läßt man langsam etwas mehr als die berechnete Menge Sulfurylchlorid, ca. 125 g, zutropfen, wobei man durch ein Rührwerk die Masse in Bewegung hält und durch Eiskühlung eine zu starke Erwärmung vermeidet. Während der Reaktion geht die Dioxybenzoyl-benzoesäure einen Moment in Lösung, und bald darauf beginnt die Dichlorsäure sich abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Soda umgelöst; man erhält so in einer Ausbeute von 122 g ein Rohprodukt, das sich zur weiteren Verarbeitung eignet. Will man ein völlig reines Präparat gewinnen, so ist es zweckmäßig, die Krystallmasse, welche im Äther abgeschieden ist, abzufiltrieren und aus Eisessig umzukrystallisieren.

0.300 g Subst.: 0.2582 g AgCl.

$C_{14}H_8O_5Cl_2$. Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.31.

¹⁾ B. 28, 313 [1895]. ²⁾ B. 10, 614 [1877].

Die Verbindung schmilzt bei 222° , sich langsam zersetzend. Sie ist unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich aus Sprit und Äther und krystallisiert aus heißem Eisessig in Würfeln.

Tetrachlor-fluorescein (Formel II).

44 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden im Ölbad in einem Kolben zusammengeschmolzen und nach Zusatz von 10 g Chlorzink 20 Minuten auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Sodalösung zersetzt, der ausgeschiedene Zinkniederschlag abgetrennt und der Farbstoff ausgefällt; man erhält so eine Ausbeute von 24 g = 72 %. Zur völligen Reinigung wird er in der Hitze mit Ammoniaklösung in das Ammoniumsalz übergeführt, das beim Erkalten auskrystallisiert, und dessen Abscheidung durch Zusatz von Chlorammonium vervollständigt wird. Es bildet ein rotes Krystallpulver. Für die Analyse wurde dieses mit Salzsäure zerlegt, aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; es zeigte sich, daß das Tetrachlor-fluorescein in Form seines Hydrates resp. als Tetrachlor-fluoresceinsäure erhalten worden war.

0.300 g Sbst.: 0.3488 g AgCl.

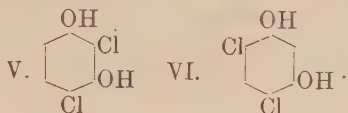
$C_{20}H_8O_5Cl_4 + H_2O$. Ber. Cl 29.11. Gef. Cl 28.70.

Das Tetrachlor-fluorescein beginnt bei 295° zu erweichen und ist bei 305° völlig zusammengeschmolzen; dabei geht der fleischfarbene Aspekt in ein tiefes Rot über. Es ist unlöslich in Wasser und Benzol, etwas leichter in Äther, leicht löslich in Sprit und Methylalkohol, wobei diese eine orange Färbung annehmen; aus heißem Eisessig wird es in feinen Nadelchen erhalten. In Alkalien und Ammoniak löst es sich mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Eosin; eine ganz geringe Verschiedenheit ist nur bemerkbar, wenn man die Lösungen in sehr dünner Schicht, z. B. im Schälchen mit einander vergleicht: es erscheint dann das Tetrachlorfluorescein etwas gelbstichiger, was deutlicher zum Ausdruck kommt, wenn man die in üblicher Weise auf Wolle hergestellten Ausfärbungen miteinander vergleicht.

Bei obiger Darstellung des Tetrachlorfluoresceins entsteht als Zwischenprodukt das Dichlor-resorcin von der Formel V. Da es nun nicht gelingt, aus dem bekannten Dichlorresorcin, das gemäß Reinhardt's¹⁾ Vorschrift aus Resorcin und Sulfurylchlorid erhalten wird und dessen Angaben dahin zu berichtigen sind, daß der Siedepunkt bei wiederholtem Fraktionieren bei 254° und der Schmelzpunkt bei 101° liegt, obiges Tetrachlorfluorescein zu gewinnen, so muß diesem

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 328.

Dichlorresorcin, dessen Reinheit zugleich durch eine Analyse bestätigt wurde, eine isomere Formel zukommen. Bei der ausgesprochenen Neigung des Sulfurylchlorids, Phenole ausschließlich in *para*-Stellung zu substituieren, kommt als einzige Formel die eines *p,p*-Dichlorresorcins (VI) in Frage, wodurch auch das erwähnte Verhalten gegenüber Phthalsäureanhydrid eine befriedigende Erklärung findet.



Dichlor-xanthopurpurin (Formel III).

50 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden mit einer Lösung von 10 g Borsäure in 20 g Oleum von 25 % übergossen und 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Eingießen in Wasser wird das Dichlorxanthopurpurin als Borsäureäther abgeschieden und durch Kochen mit Wasser zersetzt. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in Pottasche gelöst und das Kaliumsalz mittels Chlorkalium ausgesalzen. Man filtriert es ab, zerlegt es durch Säurezusatz und erhält so ein gelbes, krystallinisches Pulver in einer Ausbeute von 40 g. Für die Analyse wurde das Dichlorxanthopurpurin aus heißem Phenol umkrystallisiert, von anhaftendem Lösungsmittel durch Auswaschen mit Äther befreit und getrocknet.

0.300 g Subst.: 0.2733 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$. Ber. Cl 22.97. Gef. Cl 22.55.

Das Dichlor-xanthopurpurin schmilzt bei 236—238°; es ist schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Sprit usw.; charakteristisch für diese Verbindung ist die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure und die Löslichkeit in wäßriger Soda, wobei diese eine rotorange Farbe annimmt.

Durch Umsetzung mit aromatischen Aminen event. unter Zusatz von Kondensationsmitteln und nachherige Sulfuration läßt es sich in Farbstoffe, die chromierte Wolle in violetten bis blauschwarzen Tönen anfärben, überführen.

Chlor-purpurin (Formel IV).

50 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden mit 200 g Oleum von 25 % und 10 g Borsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, hernach steigert man die Temperatur während weiterer 6 Stunden auf 175—180° und führt so das primär entstandene Dichlor-xanthopurpurin in Chlorpurpurin über. Durch Eintragen in Wasser wird es

abgeschieden und durch Umlösen in Soda gereinigt. Ausbeute 36 g. Für die Analyse wurde das Chlorpurpurin weiterhin aus Phenol umkrystallisiert.

0.300 g Subst.: 0.1542 g AgCl.

$C_{14}H_7O_5Cl$. Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 12.72.

Das Chlorpurpurin wird aus Phenol in tiefroten Nadeln vom Schmp. 270—273° erhalten; es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Sprit, Benzol, Methylalkohol usw. Sodalösung nimmt es mit braunroter, Schwefelsäure mit purpurroter Farbe auf.

Die nahen Beziehungen, in denen es zum Purpurin steht, dokumentieren sich am deutlichsten, wenn man diese Substanzen als Paste auf vorgebeizte Baumwollstreifen nach Scheurer-Kestner auffärbt, wobei sich an den mit Tonerde oder Chromverbindungen bedruckten Stellen das charakteristische Rot bzw. das Bordeauxrot entwickelt.

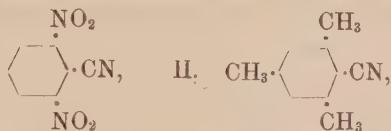
106. Siegmund Reich: Über den 2.6-Dinitro-benzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Februar 1912.)

Zum Zwecke von Untersuchungen über sterische Hinderung benötigte ich den bis jetzt noch nicht beschriebenen 2.6-Dinitro-benzaldehyd, $(NO_2)_2C_6H_3.CHO$, welchen ich auf die folgende Weise darstellte. Ich bromierte das 2.6-Dinitro-toluol zu 2.6-Dinitro-benzylbromid, $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2Br$. Die Bromierung geschah durch Erhitzen des Dinitro-toluols mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, da ohne Anwendung von Druck die Bromierung oder Chlorierung dieses Körpers auf keine Weise möglich war. Das 2.6-Dinitro-benzylbromid wurde mit Anilin zu [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin, $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2.NH.C_6H_5$, kondensiert, welches durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in [2.6-Dinitro-benzal]-anilin, $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_5$, verwandelt wurde. Letzteres wird nun leicht durch Erwärmen mit Mineralsäuren in den 2.6-Dinitro-benzaldehyd und Anilin gespalten: $(NO_2)_2C_6H_3.CHO + H_2N.C_6H_5$.

Bei diesem diorthosubstituierten Benzaldehyd wurde sterische Hinderung nicht beobachtet. Er kondensiert sich leicht mit Phe-

nylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin, sowie mit Essigsäure nach Perkin zur 2.6-Dinitro-zimtsäure, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$.
 Dagegen konnte das aus dem Oxim, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{NOH}$, durch Abspalten von Wasser entstandene 2.6-Dinitro-benzonitril (I)



durch 12-stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht verseift werden. Ähnliches wurde bereits längst beobachtet bei den Nitrilen, bei welchen die dem Cyan benachbarten Benzolwasserstoffatome durch Methylgruppen vertreten sind, z. B. Cyan-mesitylen (II), welches ebenfalls nicht verseift werden kann¹⁾.

Hervorzuheben ist noch, daß die 2.6-Dinitro-zimtsäure, sowie deren Ester Brom nicht addieren. Während also durch den Eintritt einer Nitrogruppe in die *ortho*-Stellung zum Acrylsäurerest die Aufnahme von Brom an der Doppelbindung bereits beträchtlich erschwert wird — denn die Mono-*o*-nitro-zimtsäure addiert Brom schwer und nur unvollkommen, deren Ester aber addiert noch leicht²⁾ —, so wird die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für Brom durch den Eintritt zweier Nitrogruppen in *ortho*-Stellung vollständig aufgehoben.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Hrn. J. Pinczewski.)

2.6-Dinitro-benzylbromid. 1 Mol.-Gew. des Dinitrotoluols (10 g) wird mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom (10 g) in einer zugeschmolzenen Röhre während mehrerer Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach Ablassen des Druckes (HBr) muß die Capillare wiederum zugeschmolzen und ein zweites Mal mehrere Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt werden. Denn nach einmaligem, selbst langandauerndem Erhitzen ist die Einwirkung nie vollkommen. Zuweilen muß sogar noch ein drittes Mal erhitzt werden. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht daran, daß der Rohrinhalt aus einer braunen, krystallisierten Masse besteht. Sieht man aber in der Röhre einen rotbraunen, dicken Sirup, dann ist die Einwirkung des Broms keine vollständige, und in diesem Falle muß das Erhitzen fortgesetzt

¹⁾ B. 17, 1915 [1884]; 18, 1825 [1885]. A. 278, 207.

²⁾ A. 212, 128.

werden. Nach beendeter Reaktion wird der Röhreninhalt in heißem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten das Dinitro-benzylbromid sich krystallisiert ausscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther erhält man schwach bräunliche, schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 81° .

0.1965 g Sbst.: 0.2327 g CO_2 , 0.0397 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 18.8 ccm N (23° , 715 mm). — 0.1792 g Sbst.: 0.1301 g AgBr.

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Ber. C 32.22, H 1.91, N 10.72, Br 30.65.

Gef. » 32.20, » 2.24, » 10.60, » 30.35.

Das 2.6-Dinitro-benzylbromid ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Lösung von Jodkalium wird das Brom durch Jod ersetzt. Mit den verschiedensten aromatischen Aminen kondensiert es sich unter Austritt von Bromwasserstoff und unter Bildung schön krystallisierter Kondensationsprodukte.

[2.6-Dinitro-benzyl]-anilin.

Erwärmt man 1 Mol.-Gew. Dinitrobenzylbromid mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so krystallisiert beim Erkalten das [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin in gelbroten Nadeln, die, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, konstant bei 108° schmelzen.

0.1547 g Sbst.: 0.3231 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1615 g Sbst.: 22.5 ccm N (20° , 725 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 57.14, H 4.02, N 15.38.

Gef. » 56.95, » 4.71, » 15.11.

In der Mutterlauge befindet sich, neben wenig Dinitrobenzyl-anilin, das leicht lösliche bromwasserstoffsäure Anilin.

Das [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin ist gegen Licht empfindlich. Setzt man etwas von den Krystallen den Sonnenstrahlen aus, so schlägt nach 20—30 Minuten die gelbrote Farbe in ein intensives Dunkelrot um. Derselbe Farbumschlag vollzieht sich auch im diffusen Lichte, aber erst im Laufe mehrerer Tage. In konzentrierter Salzsäure ist das Dinitrobenzyl-anilin löslich. Gibt man zu dieser Lösung Platinchlorid, so krystallisiert alsbald ein Platindoppelsalz in gelben Nadeln aus.

0.1515 g Sbst.: 0.0305 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 20.42. Gef. Pt 20.13.

Das Dinitrobenzylbromid wurde ferner kondensiert mit *p*-Anisidin: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, aus Alkohol, hellrote, feine Nadelchen, die zu Büscheln gruppiert sind, Schmp. 119° . Mit α -Naphthylamin: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, rote Nadeln,

Schmp. 154°. Mit Anthranilsäure: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gelbe Nadeln, Schmp. 199°.

[2.6-Dinitro-benzal]-anilin.

15 g Dinitrobenzylanilin wurden in 250 ccm alkoholfreiem Aceton gelöst. Zu dieser Lösung, welche sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von 2 l Inhalt befindet, gibt man durch den Rückflußkühler etwas mehr als die theoretische Menge Kaliumpermanganat in möglichst wenig Wasser gelöst und siedend heiß hinzu. Es tritt dabei eine heftige Reaktion ein, wobei das Aceton in stürmisches Sieden gerät. Nach einigen Minuten ist die Oxydation beendet. Man filtriert den Braunstein sofort an der Pumpe unter Anwendung eines Büchnerschen Trichters, welcher ein mit Tucheinlage versehenes Filtrierpapier¹⁾ enthält, ab. Das Filtrat wird durch Abdestillieren konzentriert, worauf das [2.6-Dinitro-benzal]-anilin in haarfeinen Nadelchen auskrystallisiert. Es ist in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht löslich, in Ligroin schwer löslich. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhält man hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 131°. Ausbeute 80 %.

0.0952 g Sbst.: 0.1993 g CO_2 , 0.0303 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 720 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 57.56, H 3.32, N 15.50.

Gef. » 57.25, » 3.53, » 15.68.

2.6-Dinitro-benzaldehyd.

Erwärmt man das Anil mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird es in den 2.6-Dinitro-benzaldehyd und Anilin zerlegt. Man läßt erkalten, äthert aus und verdunstet den Äther. Der Aldehyd bleibt in Form einer bräunlichen Masse zurück. Nach Versetzen der wäßrigen sauren Lösung mit Alkali konnte die Gegenwart von Anilin konstatiert werden. Aus verdünnter Essigsäure erhält man den Aldehyd in Form feiner, farbloser Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1442 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0342 g H_2O . — 0.1484 g Sbst.: 19.1 ccm N (15°, 732 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$. Ber. C 42.86, H 2.04, N 14.28.

Gef. » 43.04, » 2.63, » 14.44.

Der 2.6-Dinitrobenzaldehyd ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, etwas schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und sehr schwer löslich in Ligroin. In heißem Wasser ist er ziemlich löslich, woraus er beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln

¹⁾ Dasselbe ist im Handel zu haben.

auskrystallisiert. Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und kondensiert sich leicht mit Anilin zum [2.6-Dinitro-benzal]-anilin. Gibt man zur acetonischen Lösung des Aldehyds ein paar Tropfen verdünnten Alkalis, so entsteht eine tiefblaue Färbung, die jedoch nach einigem Stehen verschwindet.

Phenylhydrazon. Der Aldehyd wurde in Alkohol gelöst und dazu eine überschüssige Lösung von Phenylhydrazin in fünfzigprozentiger Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Es wurde noch einige Zeit gekocht, dann filtriert und stehen gelassen. Das Hydrazon krystallisierte in tiefroten Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol erhält man es in Form schöner, dunkelroter Nadeln vom Schmp. 159°. Es ist äußerst beständig, durch Kochen mit Salzsäure konnte es nicht zerlegt werden.

0.0981 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 735 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. N 19.58. Gef. N 20.02.

Oxim. Zur alkoholischen Lösung des Aldehyds wurde die berechnete Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumcarbonat hinzugefügt. Es wurde 3 Stunden gekocht, filtriert und dann zur Trockne verdunstet. Man erhielt bräunliche Nadeln. Aus Benzol krystallisierte das Oxim in Form schöner, farbloser Nadeln vom Schmp. 115°.

0.0501 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 726 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{NOH}$. Ber. N 19.90. Gef. N 19.83.

2.6-Dinitro-benzonitril.

Das Oxim wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Minuten gekocht, die Flüssigkeit in verdünnte Natronlauge gegossen und umgeschüttelt, wobei sich das Nitril in Flocken ausschied. Aus Alkohol erhält man es als schwach bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 145°.

0.0647 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 716 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CN}$. Ber. N 22.10. Gef. N 22.23.

Etwas vom Nitril wurde 12 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Hierauf konnte es neben einer geringfügigen Menge eines Harzes unverändert wieder zurückgewonnen werden.

2.6-Dinitro-zimtsäure.

1 Mol. Aldehyd wird mit 1 Mol. wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf 140–150° erhitzt. Das Produkt wird in verdünnte Natriumcarbonatlösung gegossen; dann wird bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erwärmt, Tierkohle hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Nach Filtrieren, Ansäuern und Ausäthern destilliert man den Äther ab, wobei die Säure in Würfeln zurückbleibt. Sie ist leicht löslich in

Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol, sehr schwer in Chloroform und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Am besten krystallisiert man sie aus Wasser um, woraus man sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 181° erhält.

0.0715 g Sbst.: 0.1184 g CO_2 , 0.0154 g H_2O . — 0.1026 g Sbst.: 10.8 ccm N (16° , 716 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$. Ber. C 45.37, H 2.52, N 11.76.

Gef. » 45.16, » 2.41, » 11.49.

Zu einem Teil der Säure wurde ein großer Überschuß von Brom gegeben, stehen gelassen und dann bis zum vollständigen Verdunsten des Broms erwärmt. Die zurückgebliebene Masse erwies sich nach dem Umkrystallisieren als bromfreie unveränderte Säure.

2.6-Dinitro-zimtsäure-äthylester.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert der Ester in feinen Nadelchen vom Schmp. 82° .

0.1170 g Sbst.: 11.3 ccm N (20° , 732 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.57.

Der Ester wurde in Chloroform gelöst und dazu etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Es wurde stehen gelassen und dann noch etwas erwärmt. Aus dieser Lösung wurde nur unveränderter, bromfreier Ester zurückgewonnen.

Genf, Anorganisches und organisches Laboratorium der Universität.

107. C. Harries: Neues über das $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

In einer früheren Abhandlung habe ich in Gemeinschaft mit H. von Splava-Neyman¹⁾ gezeigt, daß das aus 1.2-Dibrom-cyclohexan durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Chinolin gewonnene Cyclohexadien nicht einheitlich ist, sondern reichliche Mengen von Cyclohexen enthält. Diese Methode zur Darstellung von Cyclohexadien war zuerst von v. Baeyer²⁾, später von Crossley³⁾ und zuletzt von Zelinsky und Gorsky⁴⁾ benutzt worden. v. Baeyer hatte schon auf die Bildung des Cyclohexens aufmerksam gemacht.

¹⁾ B. **42**, 693 [1909]. ²⁾ A. **278**, 108 [1893]. ³⁾ Soc. **85**, 1403 [1904].

⁴⁾ B, **41**, 2479 [1908].

Crossley richtete nach dem Erscheinen unserer oben erwähnten Arbeit einen Brief an mich, in dem er mitteilte, daß er auf anderem Wege zum gleichen Ergebnis wie wir gekommen sei, von der Publikation desselben aber nunmehr als überflüssig Abstand nehmen wolle. Dagegen erhalten die HHrn. Zelinsky und Gorsky in einer neuen Abhandlung¹⁾ ihre Ansicht aufrecht, daß das von ihnen dargestellte Cyclohexadien im wesentlichen rein sei. Wir hätten ein Präparat untersucht, welches andere physikalische Eigenschaften besäße, und könnten daraus nur schließen, daß das von uns, nicht aber das von ihnen dargestellte, ein Gemisch gewesen sei.

Nun möchte ich zunächst darauf hinweisen, daß für die Darstellung des Cyclohexadiens aus 1.2-Dibromcyclohexan eine ausführliche Vorschrift nur von Crossley gegeben worden ist. Zelinsky und Gorsky erwähnen in der ersten Abhandlung mit keinem Wort, daß sie diese geändert haben. Man konnte damals also nur annehmen, daß sie ebenfalls der Vorschrift von Crossley, wie wir später, gefolgt seien.

Jetzt sind Zelinsky und Gorsky zu der Erkenntnis gelangt, daß es keineswegs gleichgültig ist, wie man die Einwirkung des Chinolins auf das 1.2-Dibrom-cyclohexan vornimmt und geben hierfür folgende Vorschrift:

»Am vorteilhaftesten ist es, 3—4 Teile Chinolin auf ein Teil Dibromid zu gebrauchen. Wenn man zur Reaktion mehr Chinolin nimmt, bildet sich außer Cyclohexadien ein ungesättigtes Monobromid, dessen Ausbeute bis 15—20 % der Theorie erreicht, wenn man das Dibromid tropfenweise in siedendes Chinolin einträgt. Die Kohlenwasserstoffe, welche sich im letzteren Falle bilden, sind ein Gemisch von ungefähr gleichen Mengen Cyclohexadien und Cyclohexen.«

Ich habe mich bemüht, nach diesen Angaben ein Dihydrobenzol von den physikalischen Konstanten, die Zelinsky und Gorsky für ihren Kohlenwasserstoff als charakteristisch bezeichnen, zu gewinnen. Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, dieselben Werte, wie diejenigen dieser Forscher, zu erreichen. Offenbar war die neue Vorschrift noch nicht genau genug. Es kann aber zugegeben werden, daß der Kohlenwasserstoff nicht mehr ganz soviel Cyclohexen enthält, wie früher²⁾. Cyclohexen-frei habe ich aber, nach den Resultaten der Oxydation mit Ozon und dem Verhalten bei der Bromierung zu schließen, kein Präparat bereiten können. Der bei der Spaltung des Cyclohexen-ozonids auftretende Hexandialdehyd ist so charakteristisch

¹⁾ *ibid.* **44**, 2312 [1911].

²⁾ Ich habe früher mindestens 10 % angegeben, in Wirklichkeit enthielt er ca. 50 %.

schon durch seinen Geruch, daß man ihn kaum übersehen kann, wenn auch sehr viel Succinaldehyd beigemengt ist.

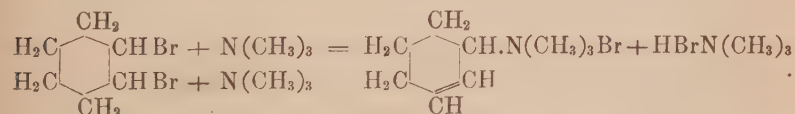
Nach diesen Mißerfolgen habe ich versucht, ein neues Verfahren zur Abspaltung des Bromwasserstoffes aus dem 1.2-Dibromcyclohexan ausfindig zu machen, welches die beim Chinolin offenbar nebenhergehende Reduktion ausschließt. Ich glaube dieses in der Behandlung des Dibromids mit Trimethylamin in alkoholischer Lösung gefunden zu haben. Ich verfuhr hierbei so, daß das Dibromid mit einer 33-proz. absoluten alkoholischen Lösung von Trimethylamin ca. 24 Stunden im Rohr auf ca. 80° erwärmt wurde. Beim Erkalten schießen in der Lösung schöne, lange Nadeln an. Sie bestehen zum größten Teil aus bromwasserstoffsauerm Trimethylamin; aus der Mutterlauge fällt absoluter Äther ein anderes weißes Salz in recht guter Ausbeute, welches, dreimal aus absolutem Alkohol und absolutem Äther umgefällt, den Zersetzungspunkt 181° (roh 168—170°) anzeigt. Die Analyse ergab, daß ein Additionsprodukt von einem Molekül Trimethylamin an ein Monobromid vorlag.

0.1307 g Sbst.: 0.2258 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 0.1635 g AgBr.

C₉H₁₈NBr. Ber. C 49.30, H 7.82, Br 36.50.
Gef. » 47.12, » 8.17, » 37.05.

Augenscheinlich war dieses Salz nach der beschriebenen Methode noch nicht ganz rein gewonnen worden und enthielt etwas bromwasserstoffsaueres Trimethylamin beigemengt.

Man hätte nun annehmen können, daß folgende Reaktion vor sich gegangen sei,



Indessen zeigte es sich bei der Prüfung, daß Brom nicht entfärbt wurde. Daraus müßte man den Schluß ziehen, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes in einer anderen Richtung erfolgt ist und zwar unter Bildung eines bicyclischen Körpers. Allerdings müßte hierbei die Voraussetzung gemacht werden, daß Ammoniumsalze mit ungesättigter Kohlenstoffbindung Brom entfärben. Diese Tatsache scheint mir aber nicht hinlänglich erwiesen. Die weitere Untersuchung zeigte dann auch, daß doch eine ungesättigte Verbindung vorlag, denn ganz verdünnte Permanganatlösung wurde sofort angegriffen.

Das Ammoniumsalz läßt sich nun mit Silberoxyd in die Base umwandeln, welche beim Erhitzen leicht und glatt in Trimethyl-

amin und einen Kohlenwasserstoff zerfällt, der nunmehr jedenfalls kein Cyclohexen mehr enthält.

Er besaß nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium bei der Destillation über Natrium den Siedepunkt von 80—80.5°, nur die letzten Tropfen gingen etwas höher über. Man erhielt aus 75 g Dibrom-cyclohexan statt 24 g 17 g Kohlenwasserstoff, eine Ausbeute, die jene beim Chinolin übertrifft. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert er eine intensive, dunkelrote Färbung. Der Geruch ist nicht unangenehm, süßlich.

Hervorzubeben ist, daß diese Darstellungsweise bei dreimaliger Wiederholung stets einen Kohlenwasserstoff ergab, an dem scharf die gleichen physikalischen Konstanten beobachtet wurden, während diejenigen der nach der Chinolinmethode gewonnenen Präparate stets variieren.

Die Elementaranalysen lieferten bereits nach der ersten Destillation gute Werte.

0.1109 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0982 g H₂O.

C₆H₈. Ber. C 89.93, H 10.07.

Gef. » 90.01, » 9.90.

Molekularrefraktion und Dispersion: $D_{20}^{20} = 0.8421$, $n_d^{20} = 1.47555$,

$n_a^{20} = 1.47113$, $n_v^{20} = 1.49593$.

Mol.-Refr. d 2|°. Ber. 26.83. Gef. 26.76.

Mol.-Disp. $\gamma - \alpha$. Ber. 0.982. Gef. 1.187.

Man sieht, daß bei der Dispersion eine Exaltation von etwa 20 % hervortritt. Brühl hat oft darauf hingewiesen, daß es besonders auf die Bestimmung der Dispersion ankomme.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution wurde der Körper mit Ozon behandelt. 10 g Kohlenwasserstoff wurden in 100 ccm Eisessig mit ca. 8-proz. Ozon — gewaschen mit Natronlauge und Schwefelsäure — ozonisiert. Die ganze Flüssigkeit erstarrte allmählich zu einer gelatinösen Masse, wodurch die vollkommene Absättigung sehr erschwert wurde. Allmählich ging das Produkt in ein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver über, von dem ein Teil (ca. 1 g) abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet, analysiert wurde.

0.1252 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₆H₈O₆. Ber. C 40.91, H 4.50.

Gef. » 45.51, » 6.11.

C₆H₈O₃. Ber. » 56.23, » 6.30.

Aus diesen Resultaten erkennt man, daß ein Gemisch von Diozonid und Monozonid vorliegt. Wiederholte Ozonisationen lieferten ganz ähnliche Ergebnisse.

Die Hauptmasse des Ozonids wurde zur Spaltung einfach mit dem Eisessig auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr ergab und dann sofort im Vakuum zur Entfernung des Eisessigs eingedampft. Im Rückstand konnte, soweit er von ca. 45—100° unter 10—12 mm Druck übergang, nichts anderes als Succindialdehyd, aber nur in einer Ausbeute von höchstens ca. 2.0 g, mittels des schönen Phenylhydrazons nachgewiesen werden, das sich diesmal bereits nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt von 124° bringen ließ. Die höhere Fraktion war gering und enthielt wahrscheinlich den Halbaldehyd der Bernsteinsäure, da sich daraus langsam etwas Bernsteinsäure absetzte.

Hexandialdehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist ein ziemlich beträchtlicher nicht destillierbarer Rückstand, aus dem sich keine definierbaren Produkte abscheiden ließen.

Dieses deutet nach meiner Erfahrung darauf hin, daß tatsächlich in dem Ozonid ein nicht vollständig mit Ozon abgesättigter Körper vorhanden ist. Solche Produkte werden nämlich sehr schlecht gespalten. Körper mit konjugierter Doppelbindung sättigen sich aber außerordentlich schwer mit Ozon.

War hiernach die Frage noch nicht völlig gelöst, ob ein reines Dihydro-benzol vorlag, so konnte ich durch die Untersuchung der Bromierungsprodukte den Nachweis hierfür erbringen. Ja noch mehr, aus Zelinskys und Gorskys eigenen Angaben über das Verhalten ihres Dihydrobenzols gegen Brom kann man beweisen, daß sie ein Gemisch mit Tetrahydrobenzol in den Händen hatten.

Die genannten Herren geben an, daß ihr Dihydrobenzol in leichtem Petroläther zunächst nur zwei Atome Brom aufnimmt. Die etwas überschüssiges Brom enthaltende Lösung scheidet dann nach dem Verdunsten des Petroläthers Krystalle vom Schmp. 140—141° aus, die nach der Analyse als Tetrabromid angesprochen werden. Der flüssig gebliebene Anteil wurde destilliert (Sdp. 105°, 14 mm) und erwies sich als Dibromid. Aus diesem scheiden sich wieder Krystalle vom Schmp. 102—104° ab. Das ölige Bromid ließ sich nicht weiter bromieren. Ausbeuten werden nicht mitgeteilt.

In diesen Angaben ist der Beweis enthalten, daß tatsächlich ein Gemisch von mindestens 2 Kohlenwasserstoffen vorgelegen hat. Denn das ölige, bei 105° unter 14 mm siedende, nicht weiter bromierbare Öl ist Tetrahydro-benzol-dibromid.

Ich habe nun zunächst das neue, von mir dargestellte Dihydrobenzol bromiert. Zu diesem Zwecke wurden 1.7 g Kohlenwasserstoff in Chloroform mit 6.8 g (2 Moleküle) Brom vorsichtig unter Kühlung versetzt, wobei festgestellt wurde, daß 3.4 g (2 Atome) Brom sofort unter Entfärbung aufgenommen wurden, die übrige Menge

wurde erst nach 2 Tagen vollständig absorbiert. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform abdestilliert, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrte, ein Öl war nicht zu bemerken. Dieser Rückstand wog direkt 7.7 g, nach dem Abpressen auf Ton 7.2 g, während die Theorie für ein Tetrabromid 8.5 g verlangt. Der Schmelzpunkt lag roh bei 70—80°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther wurden dicke, weiße Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 87—89° annähernd konstant war. Die Analyse bestätigte die Erwartung, daß ein Tetrabromid vorlag.

0.2171 g Sbst.: 0.4060 g AgBr.

$C_6H_8Br_4$. Ber. Br 79.98. Gef. Br 79.58.

Der neue Kohlenwasserstoff verhält sich also ganz analog dem Butadien.

Da nun dieser Befund im Gegensatz zu den Angaben von Zelinsky und Gorsky zu stehen schien, wiederholte ich die Bromierung eines nach ihrer neuen Vorschrift vermittlels Chinolin aus 1.2-Dibromcyclohexan dargestellten Präparates.

10.5 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden, genau wie oben beschrieben, in Chloroform mit 40 g Brom (2 Mol.) vorsichtig versetzt, bis auf Zusatz von 20 g (1 Molekül) trat ebenfalls sofort Entfärbung ein. Nach 4 Tagen wurde das Chloroform, das noch viel freies Brom gelöst enthielt, abgedunstet; es hinterblieb eine halbfeste Masse. Durch Absaugen konnten daraus 20 g krystallinisches und 18 g öliges Produkt abgeschieden werden, zusammen 38 g statt theoretisch 50.5 g. Aus dem öligen schieden sich allmählich noch 1.3 g fest aus. Das feste Tetrabromid wurde aus Äther umkrystallisiert und schmolz zunächst bei 75—80°. Durch fraktionierte Krystallisation konnten daraus ein höher, bei ca. 140°, schmelzender, etwas schwerer löslicher, in feinen Nadeln krystallisierender und ein niedrigerer, bei ca. 87—89°, schmelzender, in dicken Prismen krystallisierender Körper gewonnen werden. Der Schmelzpunkt der höher schmelzenden Form konnte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis auf 155—156° gebracht werden. Wahrscheinlich stehen diese beiden Tetrabromide im Verhältnis der *cis*- und *trans*-Isomerie. Der Hauptanteil ist aber bei weitem der Körper vom Schmp. 87—89°, der mit demjenigen vom gleichen Schmelzpunkt aus meinem neuen Dihydrobenzol identisch ist und der von Zelinsky und Gorsky anscheinend übersehen wurde.

Der ölige Anteil wurde fraktioniert. Dabei ergab Fraktion I: Sdp. 87—95° unter 7 mm Druck (Hauptmenge 87—88°) 8 g. Fraktion II: Sdp. 95—150°, 2.5 g. Rückstand stark geschwärzt 6 g. Aus

diesem wurden durch Kochen mit Äther und Tierkohle noch 3.5 g Krystalle vom Schmp. 70—80° erhalten.

Die Fraktion 1 enthält ein gesättigtes Bromid, nämlich 1.2-Dibrom-cyclohexan, dessen genauer Siedepunkt bei 87—88° unter 7 mm Druck liegt. Aus der gefundenen Menge berechnet sich, daß der Kohlenwasserstoff selbst ca. 25 % Cyclo-hexen enthalten hat.

Zum Schluß habe ich nun folgendes Experiment gemacht, welches meine Behauptung, daß das Zelinsky und Gorskysche Dihydrobenzol ein Gemenge sei, endgültig bestätigt.

Ich habe das Tetrabromid Schmp. 87—89° aus dem nach dem Zelinsky und Gorskyschen Verfahren dargestellten Dihydrobenzol nach Thiele mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung reduziert und hierbei einen Kohlenwasserstoff erhalten, der sich als vollkommen identisch mit dem von mir nach meiner anderen Methode bereiteten Produkt erwies. Also auch hier völlige Analogie mit dem Butadien.

Zu diesem Zweck werden 20 g Tetrabromid in 100 ccm Methylalkohol heiß gelöst und mittels eines langen Trichterrohres durch den Rückflußkühler in kleinen Portionen in einen Rundkolben eingeführt, in dem sich 40 g Zinkstaub befinden. Hierauf wird noch eine halbe Stunde gekocht und dann direkt über dem Zinkstaub, der Kohlenwasserstoff und der Methylalkohol abdestilliert. Das Destillat wird in das doppelte Volumen Wasser, dem wenig Kaliumcarbonat zugesetzt ist, gegossen und der sich oben abscheidende Kohlenwasserstoff abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Man erhielt ca. 2.5 g statt 4 g.

Die physikalischen Konstanten sind als identisch mit den vorhin angegebenen anzusehen.

$D_{20.50}^{20.50} = 0.842$, Sdp. 80.5°, $n_d^{20.50} = 1.47506$, $n_a = 1.47113$, $n_f = 1.49544$.
Mol.-Refr. d 2 $\frac{1}{2}$ ber. 26.83, gef. 26.78. Mol.-Disp.: $\gamma - \alpha$ ber. 0.98, gef. 1.17.
E $\gamma - \alpha = 0.19$.

Zelinsky und Gorsky geben an:

$$D_{48}^{200} = 0.8376, n_d^{200} = 1.4700.$$

Ich erhielt jetzt nach ihrem neu mitgeteiltem Verfahren einen Kohlenwasserstoff von:

$$D_{18.50}^{18.50} = 0.8315, n_d^{18.50} = 1.46768, n_a = 1.46373, n_f = 1.48567.$$

Es sei bemerkt, daß ich nach der Trimethylamin-Methode auch das 1-Methyl-3.4-dibrom-cyclohexan aus *p*-Hexahydro-kresol untersucht habe. Hierüber werde ich später Näheres mitteilen.

Das Butylen-dibromid spaltet mit Trimethylamin quantitativ ein Molekül Bromwasserstoff ab und liefert neben sehr wenig des Salzes $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{NCII}_3)_3\text{Br}.\text{CH}_3$ hauptsächlich ein ungesättigtes Bromid, wahrscheinlich $\text{CH}_3.\text{CBr}:\text{CH}.\text{CH}_3$. Diese Beobachtung steht

in offenbarem Gegensatz zu der Angabe einer Patentanmeldung¹⁾ in der beschrieben wird, daß aus Butylenbromid und Pyridin Butadien glatt entsteht. Ich habe diese Reaktion nicht bestätigen können.

Hrn. Dr. Karl Neresheimer, der mich bei diesen Versuchen sehr geschickt unterstützte, danke ich herzlich.

108. L. Marchlewski und J. Robel: Über das α -Phyllohämin und die Formel des α -Phylloporphyrins.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 9. März 1912.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns²⁾, daß das Phylloporphyrin von Schunck und Marchlewski, welches jetzt die Bezeichnung Phylloporphyrin α führt³⁾, äußerst leicht mit Eisen und Chlor kombiniert werden kann, ähnlich wie dies zuerst von Zaleski⁴⁾ für das Mesoporphyrin gezeigt wurde.

Die Eigenschaften des Phyllohämins, wie dieser Körper genannt wurde, zeigten sich dermaßen denen des echten Hämins analog, daß in seiner Bildung der interessanteste von den bis jetzt von Schunck und Marchlewski und letzterem selbst gelieferten Beweisen der chemischen Verwandtschaft des Blatt- und Blutfarbstoffs erblickt wurde. Die Bildung des Körpers verläuft so außerordentlich leicht, daß man bei seiner Darstellung überhaupt nicht irren kann. Umso befremdender ist daher die Behauptung Willstätters und Fritzsches⁵⁾ welche lautet: »es erscheint daher noch nicht möglich, von einem der Porphyrine aus dem Chlorophyll zu einer dem Hämin so ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie sie Zaleski aus Mesoporphyrin durch Einführung des Eisens hergestellt hat«. Es ist anzunehmen, daß die genannten Autoren den Versuch mit dem β -Phylloporphyrin ausführten. In diesem Falle verläuft die Reaktion bedeutend träger als mit dem α -Phylloporphyrin, führt aber endlich doch zu einem β -Phyllohämin, welches spektroskopisch dem echten Hämin noch näher steht als die α -Verbindung. Bei der Bildung des Phyllohämins spielen Carboxylgruppen übrigens überhaupt keine Rolle und ihre Anzahl im Porphyrinmolekül ist in diesem Falle von keiner Bedeutung.

¹⁾ D. P. A. 161937, 10. 4. 11. C 19598 IV 12 0.1.

²⁾ Bio. Z. 3, 320. Vergl. auch Marchlewski und Robel. Bio. Z. 34, 275 [1911].

³⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1912, 41.

⁴⁾ Z. 1904, XLIII, 11. ⁵⁾ A. 371, 38 [1909].

Neben dem großen Interesse, welches die Phyllohämine an sich erwecken, war ihr genaueres Studium noch von einem anderen Gesichtspunkte wichtig. Die Fixierung der Phyllohämin-Formeln konnte eine Entscheidung zwischen zurzeit noch diskutablen Phylloporphyrin-Formeln treffen. Für das aus Phyllotaonin erhaltene Phylloporphyrin von Schunck und Marchlewski kamen nach diesen Autoren die Formeln $C_{32}H_{34}N_4O_2$ und $C_{16}H_{18}N_2O$ bzw. $C_{32}H_{36}N_4O_2$ in Betracht¹⁾. Letztere Formel befürworteten auch die späteren Analysen von uns, sowie diejenigen von Willstätter und Fritzsche²⁾. Einer von uns erinnerte jedoch an die Schicksale der Blutporphyrin-Formeln, welche erst genauer angegeben werden konnten, als die Hämin-Formeln sichergestellt wurden. Dies geschah einerseits durch die gründlichen analytischen Arbeiten von Nencki und Zaleski³⁾ über das sogenannte Acethämin und diejenigen von Hetper und Marchlewski⁴⁾, aus welchen folgte, daß die Acetylgruppe bei der Bildung des »Acethämins« in die Molekel nicht eintritt. Es konnte daher gehofft werden, daß auch die Phyllohämine eine ähnliche Rolle bei der Feststellung der Phylloporphyrin-Formeln spielen werden. Außer den C_{32} -Formeln konnten noch folgende in Betracht kommen:

$C_{31}H_{34}N_4O_2$	verlangt	C 75.23, H 6.94, N 11.36.
$C_{31}H_{36}N_4O_2$	»	» 74.92, » 7.32, » 11.31.
$C_{32}H_{36}N_4O_2$	»	» 75.51, » 7.15, » 11.04.
$C_{33}H_{36}N_4O_2$	»	» 76.08, » 6.99, » 10.79.
$C_{34}H_{38}N_4O_2$	»	» 76.33, » 7.18, » 10.51.

Die Analysen ergaben:

Schunck und Marchlewski	C 75.98, H 7.10, N 11.02.
Robel und Marchlewski	» 75.47, » 7.38, » 11.36.
Willstätter und Fritzsche	» 75.70, » 7.18, » 11.08.
Im Mittel	» 75.70, » 7.22, » 11.15.

Mit diesen Zahlen läßt sich am besten die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_2$ in Einklang bringen; sie schließen aber andere, z. B. $C_{33}H_{36}N_4O_2$, nicht sicher aus. Die Untersuchung des Phyllohämins brachte nun Abhilfe.

Darstellung des Phyllohämins.

Wir brachten im ganzen 3.2 g α -Phylloporphyrin zusammen. Es wurde teils aus dem Phyllotaonin dargestellt, teils aus den Chlorophyllansäuren. Im ersteren Falle war es frei von β -Phylloporphyrin, und bei seiner Reindarstellung war nur auf die Abtrennung weniger basischer Produkte Bedacht zu nehmen, was nach der von uns früher

¹⁾ A. 284, 90 [1894].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Z. 30, 384 [1900].

⁴⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907, 224.

beschriebenen Methode leicht gelingt¹⁾. Chlorophyllansäuren gaben mit Alkalien, auf hohe Temperaturen erhitzt, neben dem α -Phylloporphyrin noch β -Phylloporphyrin, dessen Abtrennung uns neuerdings ebenfalls gelang²⁾. Die oben genannte Menge des Porphyrins wurde in 160 ccm Eisessig gelöst, der zuvor mit Kochsalz gesättigt war; die Lösung wurde dann noch mit einem ziemlich großen Überschuß von Kochsalz versetzt, welches natürlich ungelöst blieb. Das Ganze wurde nun auf ein siedendes Wasserbad gesetzt und Mohrsalz in kleinen Portionen zugesetzt. Auch letzteres befand sich im großen Überschuß. Die Reaktion verläuft langsam. Erst nach 1½-stündigem Erwärmen wurde eine Änderung der ursprünglichen prächtig roten Farbe des Phylloporphyrin-Chlorhydrats bemerkt; der Ton wurde bräunlich. Das Erwärmen dauerte 10 Stunden, nach welcher Zeit die Farbe der Lösung braun war, mit rötlichem Stich. Aus der noch warmen Lösung schieden sich glitzernde, braune Nadeln ab. Die Lösung blieb über Nacht in der Kälte stehen und wurde dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Der abgeschiedene braune Niederschlag wurde gesammelt, chlorfrei gewaschen und bei ca. 100° getrocknet. Er wog 3.43 g. Das Filtrat zeigte eine rot-violette Farbe, und spektroskopisch ließ sich noch Phylloporphyrin, welches nicht in Reaktion getreten war, nachweisen.

Krystallisierung des α -Phyllohämins. Die angewandte Methode war genau dieselbe, welche Schalfew im Falle des echten Hämins benutzte, und welche Nencki und Zaleski mit so gutem Erfolg bei ihren Arbeiten anwandten.

a) 1 g α -Phyllohämiu wurde mit 20 ccm Chloroform versetzt und dann 1 g Chinin zugesetzt. Sofort löste sich das Phyllohämin ohne Erwärmen auf; die Farbe der Lösung war rotstichigbraun. Die Lösung wurde nun in 80 ccm Eisessig, der mit Kochsalz gesättigt und nahezu zum Sieden erwärmt war, hineinfiltrierte. Das Filter wurde mit 5 ccm Chloroform nachgespült. Sehr bald begann die Krystallisation des α -Phyllohämins. Am nächsten Tage wurden die Krystalle abfiltriert, mit Eisessig, dann 82-prozentigem Alkohol und schließlich Wasser chlorfrei gewaschen. Das Präparat wurde erst an der Luft und dann bei ca. 100° getrocknet; erhalten 0.78 g. Unter dem Mikroskop erwies sich das Präparat einheitlich; es bestand aus meist gut ausgebildeten, braunen, glitzernden Rhomben, welche, wie wir früher angaben, wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Zur Analyse wurde das Präparat über siedendem Toluol getrocknet. Gewichtskonstanz wurde bereits nach 4 Stunden erreicht.

¹⁾ Bio. Z. 32, 204 [1911].

²⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1912, 41; Bio. Z. 39, 6 [1912].

b) 1.4 g Phyllohämin werden mit 28 ccm Alkohol versetzt und 20 Tropfen konzentrierte wäßrige Ammoniak-Lösung zugesetzt. Lösung erfolgte etwas schwieriger als im vorigen Falle, und die Farbe war etwas rotstichiger. Die Lösung wurde filtriert, das Filter mit 20 ccm ammoniakhaltigem Alkohol gewaschen und in 112 ccm Eisessig, der mit Kochsalz gesättigt und bis nahe dem Siedepunkt erwärmt war, gegossen. Weiter wurde wie bei a) verfahren. Erhalten wurden 0.91 g.

c) Zu dem letzten Versuch nahmen wir 1 g Phyllohämin und krystallisierten es wie Probe b). Erhalten wurden 0.68 g des krystallisierten Produktes.

Bei den folgenden Analysen haben wir auf den C-, N- und Fe-Gehalt unser Hauptaugenmerk gerichtet, da diese Werte, wie die unten gegebene Zusammenstellung lehrt, entscheidend sind. Das Chlor wurde nach der Methode von Carius bestimmt; die Substanz verbrennt schwer, das Rohr mußte dreimal nach erneutem Zusatz von Salpetersäure geschlossen und erwärmt werden. Die Eisenbestimmung wurde in besonderen Proben vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in schräg gestellten kleinen Kölbchen mit Salpetersäure erwärmt, dann die klare Lösung in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Wasser das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak gefällt. Erhalten wurden folgende Werte:

a)	0.1036 g,	$v = 8.44$ ccm (16° , 752 mm),	N	9.35.
	0.1885 „,	0.0256 g Fe_2O_3 ,	Fe	9.50.
	0.1083 „,	0.2527 g CO_2 , 0.0551 g H_2O ,	C	63.64, H 5.69.
b)	0.1507 „,	0.3522 „ „ , 0.0768 „ „ ,	„	63.79, „ 5.70.
	0.1938 „,	0.0468 AgCl,	Cl	5.97.
c)	0.0886 „,	0.2075 „ „ , 0.0453 „ „ ,	„	63.87, „ 5.72.
	0.4178 „,	0.0572 „ Fe_2O_3 ,	Fe	9.57.

Für die Phyllohämine, welche den schon angeführten Phylloporphyrinen entsprechen, berechnen sich die folgenden Formeln:

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$	verlangt	C	63.72,	H	5.54,	N	9.62,	Fe	9.57,	Cl	6.07.
$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$	„	„	63.50,	„	5.86,	„	9.59,	„	9.53,	„	6.05.
$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$	„	„	64.23,	„	5.74,	„	9.39,	„	9.34,	„	5.93.
$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$	„	„	64.94,	„	5.63,	„	9.21,	„	9.16,	„	5.81.
$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$	„	„	65.40,	„	5.83,	„	9.00,	„	8.95,	„	5.68.
Erhalten wurde im Mittel			63.77,	„	5.70,	„	9.35,	„	9.53,	„	5.97.

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst, daß die C_{33} - und C_{34} -Formeln für α -Phylloporphyrin ganz ausgeschlossen sind. Die C_{31} - und C_{32} -Formeln haben auf Grund der Phyllohämin-Analysen etwa gleiche Berechtigung. Die Phylloporphyrin-Analysen sprechen eher für die C_{32} -Formel, und diese von Schunck und Marchlewski zuerst aufgestellte Formel muß auch zurzeit als die mit den Tatsachen am besten übereinstimmende betrachtet werden. Ganz ausgeschlossen erscheint allerdings die Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$ auch nicht, und es ist wünschenswert, auf Grund weiterer Untersuchungen, besonders der

Entstehungsart des α -Phylloporphyrins, eine definitive Auswahl zu treffen.

Eigenschaften des Phyllohämins. Das α -Phyllohämin löst sich in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Chloroform, Eisessig) viel leichter als das echte Hämin. Das Spektrum der Chloroformlösung stimmt mit dem der Eisessiglösung überein. In stärkeren Lösungen beobachtet man außer einer Endabsorption vier Bänder, welche im Vergleich mit den Bändern des echten Hämins mehr nach dem violetten Ende hin verschoben erscheinen¹⁾. In verdünnten Lösungen beobachtet man noch zwischen der Endabsorption und dem

4. Band eine Spur eines Bandes.

Der Vollständigkeit wegen möge hier auch noch die Lage der Bänder in Wellenlängen angegeben werden:

Band I	649.5—614.5	643.0—627.0
» II	587.5—574.5	unsichtbar
» III	} von 552 an	545.0—527.0
» IV		511.5—483.3
Endabsorption		

Die alkalischen Lösungen, d. h. diejenigen, welche durch Auflösen des α -Phyllohämins in Chloroform unter Zusatz von Ammoniak oder Chinin erhalten werden, zeigen ein abweichendes Spektrum. Im Falle der chininhaltigen Lösung wurden zwei Bänder beobachtet von den Wellenlängen: Band I 600.8—589.0, Band II 495.5—476.8.

In wäßrigen Alkalien löst sich α -Phyllohämin nicht auf. Dieser Umstand spricht vielleicht für die Annahme, daß die Carboxylgruppe des Phylloporphyrins im Phyllohämin latent ist. Für diese Annahme, wie auch Pilotys²⁾ Ansicht, daß die Carboxylgruppen der Bluthämine latent sind, spricht übrigens auch das obige optische Verhalten der alkoholischen Lösung des Phyllohämins, sowie die bisherige Erfahrung, nach welcher bei Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Derivaten die spektralen Eigenschaften nicht wesentlich geändert werden, wenn das Wasserstoffatom der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt wird. Das α -Phylloporphyrin-Natriumsalz zeigt ein analoges Spektrum, wie das freie Porphyrin. Ähnlich verhalten sich die Natriumsalze der Blutporphyrine. Die Frage nach dem Zustande der Carboxylgruppe im Phyllohämin, wie auch in den Häminen überhaupt, wird übrigens erst dann spruchreif werden, wenn der wahre Unterschied zwischen dem Hämatin und dem Schallajewischen Körper aufgeklärt sein wird, was bis jetzt keineswegs geschehen ist.

α -Phyllo-hämochromogen. Mit diesem etwas schwerfälligen Namen bezeichnen wir die Substanz, welche aus dem Phyllohämin

¹⁾ Vergl. Bio. Z. 34, 275 [1911].

²⁾ A. 377, 361 [1910].

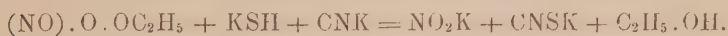
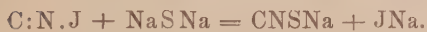
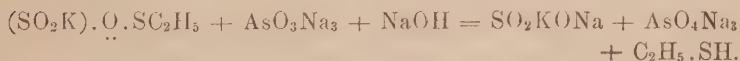
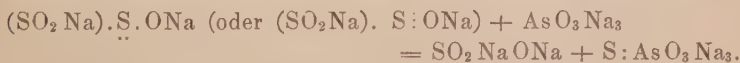
unter analogen Bedingungen entsteht, wie das Hämochromogen aus dem echten Hämin. Eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Phyllobäamins wird mit dem Stokesschen Reagens versetzt. Die Farbe der Lösung wird bedeutend röter, und das Spektrum besteht jetzt aus zwei Bändern, welche etwas mehr nach dem Violett hin verschoben sind, als die des echten Hämochromogens. Für letzteres fanden wir die Angaben Hoppe-Seylers bestätigt, nämlich: Band I 563.3—548.5, Band II 527.5—522.3, Schatten bis 512.3 (Hoppe-Seyler fand 565.3—547.4 bzw. 526.9—513.9). Für α -Phyllo-hämochromogen erhielten wir: Band I 550.0—538.5, Band II 517.3—512.3; Schatten bis 506.0.

Die Bildung dieses Reduktionsproduktes ist ein weiterer Beweis der großen Ähnlichkeit des α -Phyllobäamins und echten Bluthämins.
Krakau, 7. Februar 1912.

109. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Bei einer Reihe von Verbindungen der verschiedensten Art, wie Thiosulfate¹⁾, Thiosulfonate²⁾ und deren Ester³⁾, Alkyl-nitrate⁴⁾, aromatische Sulfonylchloride⁵⁾, Cyanhalogene⁶⁾ u. a., habe ich festgestellt, daß sie imstande sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur an Arsenit, Cyanid und Cyanid-Sulfid glatt Sauerstoff bzw. Schwefel anzulagern unter Bildung von Arsenat bzw. Monosulfoxyarsenat bzw. Rhodanat. Nachstehend der Verlauf dieser Reaktionen, an vier typischen Beispielen kurz dargestellt:



Dieses Verhalten führte ich darauf zurück, daß das in Reaktion tretende Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Halogenatom in der betreffenden

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 409 [1898]; Fr. 46, 485 [1907].

²⁾ B. 41, 3351 [1908]; Fr. 47, 293 [1908].

³⁾ B. 40, 2818 [1907]; 41, 1650 [1908]. ⁴⁾ B. 41, 2052 [1908].

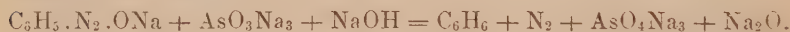
⁵⁾ B. 42, 480 [1909]. ⁶⁾ B. 42, 3623 [1909].

Verbindung in »reaktiver« Form, d. h. in beweglicher, mehrwertiger, übersättigter und daher leicht abspaltbarer Form als .O:, .S:, .Cl: oder .O., .S., .Cl enthalten sein muß im Gegensatz zu anderen, nicht mit den genannten Reduktionsmitteln reagierenden Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Halogenatomen in gewöhnlicher, fester, nicht abspaltbarer, zwei- bzw. einwertiger Form.

In Verfolg dieser Reaktion teile ich nachstehend das Resultat der Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen mit.

Einwirkung von Arsenit auf normales Diazobenzol-Natrium.

Eine aus 5 g Anilin in der bekannten Weise dargestellte, schwach gelb gefärbte Lösung von normalem Diazobenzol-Natrium wurde bei einer Temperatur von 5° mit einer tertiären Natriumarsenitlösung, hergestellt aus 8 g As_2O_3 in 30 g 40-proz. Natronlauge, allmählich vermischt. Unter vorübergehender starker Rotfärbung trat sofort Reaktion ein, wobei Stickstoff stürmisch entwich. Auf der Reaktionsflüssigkeit, welche schwach gelb gefärbt war, hatte sich außer einer geringen Menge flüssigen Harzes ein Öl abgeschieden, welches in der bekannten Weise als Benzol identifiziert wurde. Die Reaktionsflüssigkeit selbst erstarrte nach kurzer Zeit zu einem festen Brei von Krystallnadeln, welche aus Wasser umkrystallisiert sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Die Einwirkung hat somit stattgefunden nach:



Über den quantitativen Verlauf der Einwirkung von Arsenit auf normales Diazobenzol-Natrium.

Eine aus 1.87 g Anilin (= $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew.) in der bekannten Weise hergestellte Lösung von normalem Diazobenzol-Natrium wurde mit einer aus 3.96 g As_2O_3 in 32 g 15-prozentiger Natronlauge hergestellten Arsenitlösung (= $\frac{4}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur allmählich vermischt usw. Die Reaktionsflüssigkeit habe ich zur Entfernung des Benzols unter Durchleiten von Kohlendioxyd, um Oxydation des Arsenits durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern, eingedampft und nach dem Erkalten auf 200 ccm aufgefüllt.

In 20 ccm dieser Lösung wurde bei Gegenwart von Natriumbicarbonat die unverbrauchte arsenige Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bestimmt.

Ich verbrauchte 41.0—41.3 ccm. Demnach für das Ganze rund 412 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Berechnung: 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entsprechen $\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 . Die von mir verbrauchten 412 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zeigen somit annähernd $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 an. Da ich aber $\frac{4}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 zugesetzt

habe, hat daher das $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. Anilin bzw. Diazotat $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 oxydiert nach obiger Gleichung (S. 822).

Aus diesem Verlauf der Reaktion geht hervor, daß 1 Mol.-Gew. normales Diazobenzol-Alkalisalz $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. As_2O_3 zu oxydieren vermag. Diese Reaktion kann somit zu einer quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer Diazolösung auf ihre Wirksamkeit Verwendung finden.

Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzolchlorid.

Eine saure Diazobenzolchloridlösung wurde mit einer im Überschuß sich befindenden eiskalten Natriumarsenitlösung allmählich vermischt. Unter vorübergehender Rötlichfärbung trat starke Stickstoff-Entwicklung ein, und es resultierte schließlich eine schwach orange gefärbte Lösung, welche beim ruhigen Stehen Benzol als unlösliches Öl abschied und auf Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung tertiäres Natriumarsenat in Krystallnadeln fallen ließ. Einwirkung hat somit nach

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{N} + \text{AsO}_4\text{Na} + \text{NaCl}$
stattgefunden.

Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf *n*-Diazobenzol-Natrium.

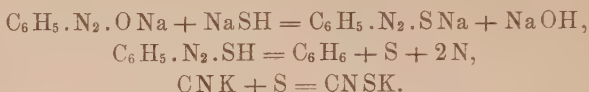
Eine aus 2.5 g Anilin hergestellte Lösung von *n*-Diazobenzol-Natrium wurde bei einer Temperatur von 5° mit einer frisch bereiteten konzentrierten wäßrigen Lösung von Cyanid-Sulfid — hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 7 g 15-proz. Natronlauge bis zur Sättigung und Zusatz von 10 g Natronlauge (1:3) und 2 g Kaliumcyanid — versetzt. Unter Rotfärbung trat nach kurzer Zeit bereits Reaktion ein. Die ursprünglich vollkommen klare Lösung trübte sich unter Entweichen von Stickstoff, und es trat ein eigentümlicher, an Isonitril erinnernder Geruch auf. Die tiefrote, trübe, alkalische Reaktionsflüssigkeit zeigte die folgenden Reaktionen:

1. Mit Salzsäure angesäuert, entfärbte sich sofort die rote Lösung, wobei ein starker, gelber Niederschlag entstand. Im Filtrat davon trat mit Eisenchloridlösung intensive blutrote Färbung auf: Rhodanat.

2. Beim Erwärmen der Lösung für sich erfolgten zwischen 50° und 60° kleine Detonationen. Rhodanat war in der angesäuerten Flüssigkeit nachweisbar.

3. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur traten beim Erwärmen der Lösung keine Detonationen mehr ein. Der Isonitrilgeruch war nur noch schwach vorhanden. Dagegen machte sich jetzt ein starker Geruch nach Benzol bemerkbar.

Die Einwirkung von Diazobenzol-Natrium auf Kaliumcyanid-Sulfid dürfte unter Zwischenbildung der von Hantzsch und Freese¹⁾, sowie Bamberger und Krauß²⁾ beobachteten explosiven Thiodiazoverbindungen nach den Gleichungen erfolgt sein:



Einwirkung von Arsenit bezw. Cyanid-Sulfid auf *i*-Diazobenzol-Kalium.

i-Diazobenzol-Kalium war nach den Angaben von Schraube und Schmidt³⁾ durch Erhitzen von normalem Diazobenzol-Kalium mit Ätzkali dargestellt worden. Eine wäßrige Lösung desselben, welche ziemlich dunkel gefärbt war, mit einer konzentrierten Arsenitlösung versetzt, wirkte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen darauf ein. Ein Entweichen von Stickstoff war nicht zu beobachten. Auf Zusatz von Alkohol trat keine Ausscheidung von Arsenat ein, am Boden saß ein dicker Sirup, welcher aus Arsenit bestand, darüber die braunrote, alkoholisch-alkalische Lösung von *i*-Diazobenzol-Kalium.

Macht man jedoch eine auf 5° abgekühlte Lösung von *i*-Diazobenzol-Kalium mit Salzsäure sauer und trägt diese Lösung in eine kalt gehaltene Arsenitlösung ein, so bemerkt man ein anfangs schwaches, später stärkeres Schäumen der Reaktionsflüssigkeit, der Geruch von Benzol ist deutlich wahrnehmbar, auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus der rotbraunen Lösung farblose Nadeln ab, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat zeigen. Die Ausbeute an Arsenat und die Stickstoffentwicklung waren jedoch bedeutend geringer als bei normalem Diazobenzol-Kalium, was mit einer teilweisen Zersetzung des *i*-Diazobenzol-Kaliums bei der Darstellung aus normalem Salz durch Erhitzen auf 130° leicht erklärt werden kann. Eine quantitative Bestimmung des nicht in Reaktion getretenen Arsenits in der Form wie beim normalem Diazobenzol-Kalium (S. 822) konnte wegen der tiefrotbraunen Farbe der Lösung nicht ausgeführt werden.

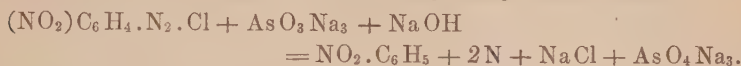
Beim Zusammenbringen einer *i*-Diazobenzol-Kaliumlösung mit einer Cyanid-Sulfidlösung war weder Schäumen (Stickstoffentwicklung) zu bemerken, noch trat der Geruch nach Benzol auf. Es hat somit auch hier keine Einwirkung stattgefunden.

Einwirkung von Arsenit auf *p*-Nitro-diazobenzolchlorid.

Eine aus 1.4 g *p*-Nitraulin frisch bereitete salzsaure Lösung von *p*-Nitro-diazobenzolchlorid wurde in eine eiskalte Lösung von 2 g As₂O₃ in 20 g 30-proz. Natronlauge eingetragen. Unter vorübergehender Grünfärbung trat starkes Schäumen (Stickstoffentwick-

¹⁾ B. 28, 3237 [1895]. ²⁾ B. 29, 272 [1896]. ³⁾ B. 27, 514 [1894].

lung) und Geruch nach Nitrobenzol auf. Die resultierende Lösung zeigte tiefbraunrote Färbung. Auf Zusatz von soviel Alkohol, daß eine schwache Trübung sich zeigte, krystallisierte nach einiger Zeit tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Ausbeute an Nitrobenzol war wider Erwarten nur gering. Die Reaktion dürfte daher nur zum Teil nach der Gleichung stattgefunden haben:



Durch Eintragen einer frisch bereiteten *p*-Nitro-diazobenzolchloridlösung in überschüssige, eiskalte, 15-proz. Natronlauge war eine Lösung von normalem *p*-Nitrodiazobenzol-Natrium hergestellt worden.

Eine solche in konzentriertem Zustand braunrote Lösung mit überschüssiger Arsenitlösung versetzt, zeigte von Anfang an nur schwaches Schäumen (Stickstoff-Entwicklung) und schwachen Geruch nach Nitrobenzol. Aus der braunroten Lösung krystallisierte nach Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Ausbeute daran war jedoch noch geringer als beim vorhergehenden Versuch.

Durch Eintragen einer *p*-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung in auf 60° erwärmte Natronlauge war eine Lösung von *i-p*-Nitro-diazobenzol-Natrium ¹⁾ hergestellt worden.

Eine solche Lösung, mit einer Arsenitlösung versetzt, zeigte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen eine Entwicklung von Stickstoff. Auch Geruch nach Nitrobenzol war nicht zu bemerken. Es hat somit keine Einwirkung stattgefunden.

Azoxybenzol und das isomere *p*-Oxy-azobenzol, Diazoamidobenzol und das isomere Amido-azobenzol, ferner Azobenzol, Nitroso-dimethylanilin, Nitroso-phenol (Chinonmonoxim) und Phenyl-nitrosamin zeigten beim Erwärmen mit tertiärer Natriumarsenitlösung keine Stickstoffentwicklung und keine Arsenatbildung.

Diese Verbindungen verhalten sich also wie Iso-Diazoverbindungen.

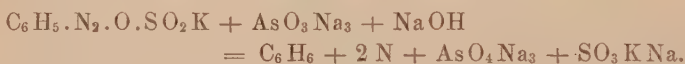
Über die Aufstellung einer neuen Konstitutionsformel für die normalen Diazoverbindungen, welche auf der Reaktionsfähigkeit der normalen im Gegensatz zu der Indifferenz der iso-Verbindungen aufgebaut ist und mit welcher alle Reaktionen der Diazoverbindungen, sowohl die der Säuresalze als die der Alkalisalze, die der Kupplung, des Austausches, der Oxydation und der Addition, in richtiger Weise wiederzugeben sind, hoffe ich ein-

¹⁾ B. 27, 514 [1894].

gehender zu berichten, sobald mir die Erledigung der am Schlusse dieser Abhandlung angeführten Versuche gelungen ist.

Einwirkung von Arsenit auf labiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das labile benzol-diazosulfonsaure Kalium war nach den Angaben von E. Bamberger¹⁾ dargestellt worden. Es zeigte die von E. Bamberger und A. Hantzsch angegebenen Eigenschaften. Das in Eiswasser suspendierte Salz wurde mit einer eiskalten Lösung von tertiärem Natriumarsenit vermischt, wobei vorübergehende Rotfärbung beobachtet wurde. Unter Entwicklung von Stickstoff trat Reaktion ein, bald machte sich der Geruch nach Benzol bemerkbar. Die fast farblose Reaktionsflüssigkeit war durch kleine Mengen ausgeschiedenen metallischen Arsens dunkel gefärbt. Auf Zusatz von etwas Alkohol krystallisierte tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Mutterlauge enthielt Sulfid. Die Reaktion dürfte somit nach der Gleichung stattgefunden haben:



Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf labiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das in Eiswasser suspendierte Salz wurde in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Natriumsulfid eingetragen. Unter Gasentwicklung und Rotfärbung trat bald Reaktion ein. Benzol war durch den Geruch wahrnehmbar. In der Lösung wurde außerdem noch Rhodanat und Sulfid nachgewiesen.

Der Reaktionsverlauf dürfte somit nach der Gleichung stattgefunden haben:



Einwirkung von Arsenit bzw. Cyanid-Sulfid auf stabiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das stabile Salz war durch mehrtägiges Stehenlassen sowohl einer Lösung von labilem, orange gelbem benzol-diazosulfonsaurem Kalium als auch durch Wechselwirkung von Diazobenzolnitrat-Lösung mit Kaliumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden.

Eine wäßrige Lösung desselben mit einer Natriumarsenitlösung vermischt, zeigte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen

¹⁾ B. 27, 2936 [1894].

Einwirkung. Arsenat konnte nicht aufgefunden werden. Ebenso verhielt sich eine solche Lösung gegen Kaliumcyanid-Sulfid. Bildung von Rhodanat konnte nicht festgestellt werden.

Eine Lösung von stabilem Salz, mit Salzsäure bei 5° sauer gemacht, wurde in eine überschüssiges Alkali enthaltende Arsenitlösung eingetragen. Es fand weder Stickstoffentwicklung, noch sonst Einwirkung statt. Das stabile Salz kann somit durch Ansäuern bei niedriger Temperatur nicht in das labile zurückverwandelt werden, wie dies beim *i*-Diazobenzolkalium festgestellt worden ist.

Einwirkung von Natriumsulfit auf Diazobenzol-Natrium.

In eine mit konzentrierter Natronlauge versetzte, im Überschuß sich befindende Natriumsulfitlösung $1:5,100$ Mol.-Gew. (frei von Sulfat) wurde eine eiskalte Normaldiazobenzol-Natrium-Lösung $1/100$ Mol.-Gew. eingetragen. Um Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zu verhindern, habe ich die Lösung unter Wasserstoff gehalten. Es hatte nach 16-stündigem Stehen weder in der Kälte, noch beim Erwärmen Stickstoffentwicklung (Benzol und Sulfatbildung) stattgefunden. Dagegen entwickelte diese 16 Stunden der Winterkälte ausgesetzte alkalische Natriumsulfit-Normaldiazobenzol-Natrium-Lösung auf Zusatz von tertiärem Natriumarsenit sofort Stickstoff, und der Geruch von Benzol war deutlich wahrnehmbar. Ein Beweis, daß die Normal-diazobenzol-Natriumlösung unverändert vorhanden war und somit keine Einwirkung von Natriumsulfit auf Diazobenzol-Natrium in stark alkalischer Lösung stattgefunden hat. Dies ist um so auffälliger, als eine schwach alkalische Lösung von Sulfit mit einer schwach sauren Diazobenzolchloridlösung nach E. Fischer unter Bildung von phenylhydrazinsulfonsaurem Alkali und Sulfat reagiert und eine saure Diazobenzolchlorid-Lösung beim Einleiten von schwefliger Säure letztere sofort zu Schwefelsäure, wie nachstehender Versuch zeigt, oxydiert.

In eine auf 5° gehaltene, salzsaure Diazobenzolchlorid-Bariumchlorid-Lösung leitete ich unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, um Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zu verhindern, Schwefligsäureanhydrid ein. Nach kurzer Zeit schon trübte sich die Lösung durch Ausscheidung eines schweren, weißen Niederschlages von Bariumsulfat. Auf der rosaroten Flüssigkeit hatte sich eine braune Schmiere abgeschieden, welche Fehlingsche Lösung reduzierte (Phenylhydrazin?). Gleichzeitig machte sich aber auch Geruch nach Phenol bemerkbar.

Bei Annahme einer reaktiven Atomgruppe käme dem orangegelben, labilen benzol-diazosulfonsaurem Kalium die Kon-

stitutionsformel $C_6H_5.N:N.O.SO_2K$ zu, während dem hellgelben, stabilen benzoldiazosulfonsaurem Kalium die bisher übliche Konstitutionsformel $C_6H_5.N:N.SO_2.OK$ verbleiben würde.

Einwirkung von Arsenit auf *p*-diazobenzol-sulfonsaures Natrium.

Eine frisch dargestellte Lösung von 4 g Diazobenzol-sulfonsäure-anhydrid in überschüssiger eisgekühlter Natronlauge wurde mit einer Lösung von 4 g As_2O_3 in 15-prozentiger Natronlauge gemischt, wobei vorübergehend intensive Carmoisinrot-Färbung auftrat. Die Mischung war schließlich gelb gefärbt und entwickelte anfangs nur wenig Gas. Erst beim Erwärmen im Wasserbade trat unter Schäumen starke Stickstoffentwicklung ein. Nach dem Erkalten erstarrte die nur sehr schwach gelb gefärbte Lösung zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Beim Abfiltrieren dieser Krystalle färbte sich die Mutterlauge von oben nach unten intensiv carmoisinrot, was wohl auf die Nebenbildung von oxy-azobenzol-sulfonsaurem Natrium zurückzuführen sein dürfte. Die Einwirkung hat in der Hauptsache nach

$$C_6H_4(SO_2OH).N_2.ONa + AsO_3Na_3 = C_6H_5.SO_3Na + AsO_4Na_3 + 2N$$

stattgefunden.

Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf *p*-diazobenzol-sulfonsaures Natrium.

P. Klason¹⁾, welcher die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid allein (also ohne Kaliumcyanid) auf diazobenzol-sulfonsaures Kalium untersucht hat, erhielt unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Rotfärbung thiophenol-*p*-sulfonsaures Kalium, wobei höchstens 30 % der Diazoverbindung der Reaktion nach:

$$C_6H_4(SO_2.OK).N_2.OK + K_2S = C_6H_4(SK).SO_3K + 2N + K_2O$$

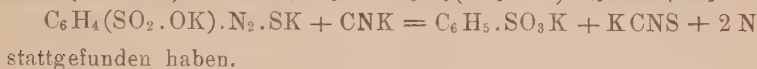
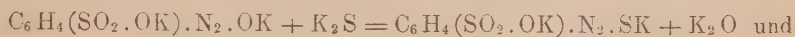
unterlegen sind.

Eine Lösung von 4 g Diazobenzol-sulfonsäure-anhydrid in überschüssiger, eiskalter Kalilauge wurde mit einer farblosen Mischung von 2 g Kaliumcyanid und 25 cem ca. $\frac{1}{2}$ -*n*. Kaliumsulfid-Lösung gemischt, wobei unter geringer Stickstoffentwicklung Gelbfärbung eintrat. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung vorübergehend intensiv orangerot, und unter Schäumen, starker Stickstoffentwicklung, resultierte schließlich eine farblose Lösung, welche außer benzolsulfonsaurem Kalium Rhodankalium enthielt (die Lö-

¹⁾ B. 20, 349 [1887].

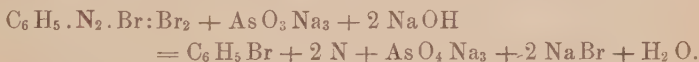
sung wurde mit Salzsäure angesäuert und nach Abfiltrieren des gelben Niederschlages mit Eisenchloridlösung versetzt: tiefblutrote Färbung).

Die Einwirkung dürfte unter Zwischenbildung (Gelbfärbung) von thiodiazo-benzol-sulfonsaurem Kalium nach

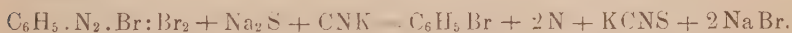


Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzol-perbromid.

Das aus 5 g Anilin durch Diazotieren und durch Eintragen in eine Lösung von 8 g Brom in gesättigter Kaliumbromidlösung frisch bereitete Diazobenzol-perbromid wurde allmählich in eine Lösung von 8 g As_2O_3 in 100 g 20-prozentiger Natronlauge eingetragen. Unter intensiver Rotfärbung und Stickstoffentwicklung trat Reaktion ein. Auf der orangerot gefärbten Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine braune Schmiere abgeschieden, welche sich nach der Destillation mit Wasserdampf als Brombenzol erwies. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Benzol konnte nicht aufgefunden werden. Die Reduktion des Perbromids war somit nur bis zum Brombenzol erfolgt nach:



Diazobenzol-perbromid, in eine Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen, lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Brombenzol eine Flüssigkeit, welche Rhodanat enthielt:



Diazobenzol-perbromid vermag eine Plumbitlösung — im Gegensatz zu Diazobenzolchlorid — zu Bleidioxyd zu oxydieren.

Perbromid, in eine heiße Plumbitlösung eingetragen, lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Brombenzol einen rotbraunen Niederschlag von Bleidioxyd. Dabei machte sich ein isonitrilähnlicher Geruch bemerkbar.



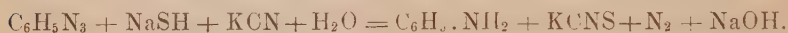
Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzol-imid.

2.5 g Diazobenzol-imid, dargestellt durch Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Ammoniak, wurde in eine eisgekühlte Lösung von 3 g As_2O_3 in 50 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. Es trat schwache Erwärmung und Stickstoffentwicklung ein. Beim Erwärmen wurde die Stickstoffentwicklung sehr stark, zugleich

trat der Geruch nach Anilin auf. Auf der Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine braunschwarze Schmiere abgeschieden. Die Lösung erstarrte nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als *tert.* Natriumarsenat erwiesen. Benzol konnte nicht aufgefunden werden. Die Reduktion des Diazobenzolimids war somit nur bis zum Anilin erfolgt nach:



Diazobenzol-imid, in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Anilin eine Flüssigkeit, welche Rhodanat enthielt, nach:



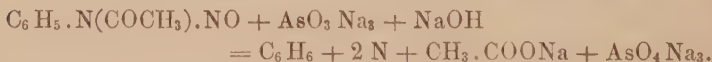
Die dem Diazobenzol-imid oder Stickstoffwasserstoffsäure-phenylester zugrunde liegende Säure, die Stickstoffwasserstoffsäure vermag, wie angestellte Versuche zeigten, in alkalischer Lösung eine tertiäre Arsenitlösung auch beim Kochen nicht zu zerlegen etwa nach:



Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-acetanilid.

Das nach den Angaben von O. Fischer durch Einwirkung von N_2O_3 auf eine Lösung von 7 g Acetanilid in Eisessig gewonnene, schwach gelb gefärbte Nitroso-acetanilid wurde in eine Lösung von 6 g As_2O_3 in 60 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. In der Kälte zeigte sich unter Rötlichfärbung nur schwache Stickstoffentwicklung. Beim Erwärmen trat unter Rotfärbung stärkere Stickstoffentwicklung ein. Auf der Reaktionsflüssigkeit hatte sich ein Öl abgeschieden, welches als Benzol erkannt wurde. Auf Zusatz von Alkohol krytallisierte Natriumarsenat in Nadeln aus.

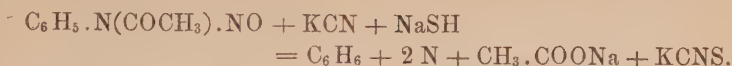
Die Reaktion dürfte daher nach der Gleichung verlaufen sein:



Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf Nitroso-acetanilid.

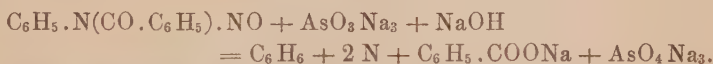
Nitroso-acetanilid wurde in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen. Unter Rötlichfärbung trat beim Erwärmen Stickstoffentwicklung und Ab-

scheidung von Benzol ein. In der Reaktionsflüssigkeit wurde Rhodanat nachgewiesen:



Einwirkung von Natriumarsenit auf Benzoyl-phenyl-nitrosamin.

Das nach den Angaben von Pechmanns aus 4.6 g Anilin frisch dargestellte, noch feuchte Benzoylphenylnitrosamin wurde allmählich in eine Lösung von 4 g As_2O_3 in 30 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. Unter vorübergehender, tiefhimbeerroter Färbung trübte sich beim Erwärmen die Flüssigkeit, wobei Stickstoff unter starkem Schäumen entwich. Auf der schwach gelb gefärbten Reaktionsflüssigkeit hatte sich Benzol als braune Schmiere abgeschieden. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Natriumarsenat in Nadeln aus:



Beim Erwärmen von Benzoyl-phenyl-nitrosamin mit einer Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid trat unter Stickstoffentwicklung Benzolbildung ein. Die Entstehung von Rhodanat wurde festgestellt.

Den Nitrosoaniliden, welche man auch als Ester der Nitrosamine betrachten kann, wird zurzeit die für die sehr beständigen Nitrosamine, R.NH.N:O , geltende Konstitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{COCH}_3).\text{N:O}$, zugeschrieben. Die Nitrosoanilide besitzen aber, wie von anderer Seite festgestellt worden ist, bei weitem nicht die Beständigkeit der Nitrosamine, sondern verhalten sich in ihren Reaktionen viel mehr wie labile Diazoverbindungen. Eine Bestätigung findet diese Reaktionsfähigkeit der Nitrosoanilide durch die vorstehend beschriebene Einwirkung auf Arsenit und Cyanid-Sulfid.

Die Nitrosoanilide besitzen eben als Ester der Nitrosamine nicht mehr deren Beständigkeit. (Ein ähnliches Verhalten der Ester im Gegensatz zu den Salzen habe ich bei der Salpetersäure¹⁾ und in dieser Abhandlung bei der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrem Phenylester, dem Diazobenzolimid, festgestellt.)

Den Nitrosoaniliden käme daher besser die ihnen bereits von anderen beigelegte Diazoformel zu: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.O.COCH}_3$.

¹⁾ B. 41, 2052 [1908].

In einer weiteren Abhandlung will ich die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Nitramid, welches von Hantzsch als anorganische Diazoverbindung wegen seines spontanen Zerfalles durch Alkalien in Stickoxydul und Wasser betrachtet wird und in diesem Falle mit Arsenit in Stickstoff und Wasser unter Bildung von Arsenat zerfallen müßte, ferner auf aliphatische, aliphatisch-aromatische und die noch fehlenden reinaromatischen Diazoverbindungen, wie Diazo-Cyanide, -Sulfone, -Ester — (dabei dürfte es möglich sein, definitiv zu entscheiden, ob die Ester den normalen oder den Isoverbindungen zuzurechnen sind) —, Phenole, ferner auf die Diazobenzolsäure, $C_6H_5.N:NO.OH$ und ihre Isomeren, das Phenylnitramin, $C_6H_5.NH.NO_2$, und das *o*-, *m*- und *p*-Nitränilin, $C_6H_4(NO_2).NH_2$ beschreiben.

Die vorstehende Arbeit wurde im staatlichen, hygienischen Institut Hamburg, Chem. Abteilung, ausgeführt.

110. Irma und Fritz Ullmann: Über Thio-diphenylamine der Anthrachinon-Reihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 13. März 1912.)

Vor einiger Zeit stellte F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner¹⁾ und Sone²⁾ eine Anzahl von Anthrachinon-acridonen her, welche durchwegs die Eigenschaft hatten, Baumwolle nach der Küpenmethode anzufärben. Durch Ersatz der NH-Gruppe in diesen Verbindungen durch Schwefel, entstehen die von F. Ullmann und E. Knecht³⁾ gewonnenen Anthrachinon-thioxanthone, deren Leukoverbindungen substantive Eigenschaften besitzen. Die von F. Ullmann und O. Fodor⁴⁾ gewonnenen blauen Anthrachinon-dihydrophenazine, lassen sich nach der Küpenmethode nicht auffärben und unterscheiden sich dadurch scharf von dem schönen, von René Bohn hergestellten Dianthrachinonyl-dihydrophenazin (Indanthren).

Bei der weiteren Verfolgung dieser Arbeiten schien es uns interessant, den Einfluß festzustellen, den ein Ersatz der CO-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe und die Eigenschaften ausübt.

¹⁾ A. 381, 6 [1911].

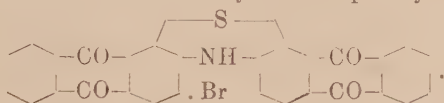
²⁾ A. 380, 340 [1911].

³⁾ B. 44, 3125 [1911].

⁴⁾ A. 380, 324 [1911].

Zur Herstellung derartiger Verbindungen wollten wir 1-Halogen-2-amino-anthrachinone mit aromatischen Mercaptanen kondensieren und die gebildeten Amino-anthrachinonyl mercaptane durch Oxydation in die entsprechenden Anthrachinonyl-thiodiphenylamine umwandeln. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das leicht zugängliche 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon¹⁾, in dem das α -ständige Brom besonders beweglich ist. Kondensiert man diese Verbindung mit Anthrachinon- α -mercaptan, so erfolgt nicht nur die Kondensation zu dem entsprechenden Sulfid, sondern es findet auch gleichzeitig eine Oxydation statt unter Bildung von

Brom-dianthrachinonyl-thiodiphenylamin,



3.8 g 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon, 2.2 g Anthrachinon-1-mercaptan wurden in 40 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 0.75 g fein pulverisierter, wasserfreier Pottasche versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde mißfarbig, durch das kurze Kühlrohr entwich Wasserdampf, und zu gleicher Zeit begann das Kondensationsprodukt sich in blauvioletten Nadeln auszuscheiden. Durch 2-stündiges Erhitzen zum Sieden wurde die Reaktion zu Ende geführt, die breiige Masse mit Toluol verdünnt, heiß abgesaugt, erst mit siedendem Toluol und dann mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand wurde erst mit Wasser und dann so lange mit Eisessig ausgekocht, bis eine gezogene Probe sich frei von Asche erwies. Der auf diese Weise gewonnene Farbstoff²⁾ (2.9 g) gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1299 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.0675 g AgBr.

C₂₈H₁₂O₄NSBr (538). Ber. C 62.45, H 2.23, Br 14.86.

Gef. » 62.44, » 2.54, » 15.13.

Das Brom-dianthrachinonyl-thiodiphenylamin bildet violette, verfilzte, kupferglänzende Nadeln, die bei 400° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur als violetter Dampf unter Zersetzung sublimieren. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol unlöslich, werden sehr schwer in der Siedehitze von Chinolin und etwas leichter von Diphenylamin mit violetter Farbe aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheiden sich violette Flocken ab.

¹⁾ B. 40, 1701 [1907].

²⁾ Nach Abschluß unserer Versuche erschienen vor einigen Tagen die Patentanmeldungen B 63 790 und F 32333, in welchen gleichfalls die Herstellung von Dianthrachinonyl-thiodiphenylaminen beschrieben ist.

Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe mit blauer Blume, aus der Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein violettstichiges Blau übergehen.

Mit der weiteren Untersuchung von Anthrachinonyl-thiodiphenylaminen ist Hr. O. Eiser beschäftigt.

111. J. Novák: Über Alkylierung von Aminosäuren mit Dialkylsulfaten ¹⁾.

[Aus dem Chem. Versuchslabor. der landw. Landes-Versuchsanstalt in Brünn.]

(Eingegangen am 29. Februar 1912.)

Die Bestimmungsmethoden der einzelnen Aminosäuren in den Eiweiß-Spaltungsprodukten, ausgenommen Glutaminsäure, Tyrosin, Histidin, Lysin und Arginin, für welche schon sehr gute Methoden ausgearbeitet sind, müssen trotz der unschätzbaren Dienste, welche die Estermethode nach E. Fischer bei dem Studium dieser Produkte geleistet hatte, doch noch als verbesserungsbedürftig angesehen werden. Durchschnittlich werden nur ca. 60% an Aminosäuren des ursprünglichen Eiweißkörpers mit den verwendeten Methoden rein erhalten und identifiziert, wobei der polypeptid-artigen Kupplung der Aminosäuren im Eiweißmolekül bei den Ausbeuteberechnungen keine Rechnung getragen wird.

In jenen Fällen, wo die Summe der gefaßten Aminosäuren eine höhere ist, wie z. B. bei der Hydrolyse von Hordein ²⁾ 71.32% und Gliadin ³⁾ sogar 83.54%, kommt stets eine der oben erwähnten Aminosäuren, normal die Glutaminsäure, in größerer Menge vor.

Durch Darstellung und näheres Studium der Derivate einzelner Aminosäuren von günstigeren physikalischen Eigenschaften, als es die der bisher verwendeten freien Aminosäuren sind, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ausbeuten, kann man für weitere Aminosäuren genauere, wenn auch nicht direkte Bestimmungsmethoden ausarbeiten.

Auf die Möglichkeit, für diese Zwecke die Bildung von schwer löslichen Salzen der Betaine mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid auszunützen, hat R. Engeland ⁴⁾ aufmerksam gemacht, der auch die praktische Anwendung der Eigenschaften der Betain-

¹⁾ Teilweise abgedruckt in Rozpravy české akademie II. tř. XX. Nr. 4 (1911), vorgelegt am 11. November 1910.

²⁾ B. Osborne und S. Clapp, Fr. 47, 590 [1908].

³⁾ B. Osborne und Guest, J. biol. Chem. 9, 425 [1911].

⁴⁾ B. 42, 2962 [1909].

doppelsalze zur Isolierung der Hydrolyseprodukte des Caseins demonstriert hat, wobei er die Alkylierung mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in der Kälte ausführte.

Ich habe in der vorliegenden Arbeit, unter besonderer Berücksichtigung der Ausbeutebestimmungen, die systematische Alkylierung der einzelnen Aminosäuren mit Dialkylsulfaten ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten vorläufig als Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode der Asparaginsäure, die auch bald an dieser Stelle veröffentlicht werden soll, verwendet werden.

Die allgemeine Anwendungsmöglichkeit des Dimethylsulfates zu Alkylierungszwecken, die an vielen Beispielen demonstriert wurde, bietet gegenüber dem Methyljodid sehr viele Vorteile, besonders in Bezug auf ausgezeichnete Ausbeuten und Arbeiten bei normaler Temperatur und normalem Druck.

Dagegen wurde das homologe Diäthylsulfat zu Alkylierungszwecken sehr wenig verwendet. H. Decker¹⁾ konstatierte, daß die Alkylierung des 8-Nitrochinolins mit Diäthylsulfat viel weniger energisch verläuft als mit Dimethylsulfat. Die Schwierigkeiten, welche bei der Darstellung des Diäthylsulfates auftreten²⁾, deuten schon darauf hin, daß das Alkylieren mit Diäthylsulfat anders verlaufen wird, als mit Dimethylsulfat. Ich habe in der vorliegenden Arbeit dieses vorausgesehene, verschiedene Verhalten beider Schwefelsäureester gegenüber dem Glykokoll, Alanin, Leucin und Asparaginsäure bestätigt gefunden.

Das Verhalten des Dimethylsulfates in alkalischer Lösung gegenüber den α -Aminosäuren ist analog jenem von Methyljodid, besitzt aber vor diesem die Vorzüge in Bezug auf praktisch quantitative Ausbeuten und Einfachheit des Alkylierens.

Neben der Einwirkung von Dimethylsulfat auf α -Amino-monocarbonsäuren wurde seine Einwirkung auch auf Asparaginsäure und Glutaminsäure studiert.

Asparaginsäure wird mit Dimethylsulfat, ähnlich wie auch mit Methyljodid und Kalihydrat³⁾, in Fumarsäure übergeführt. Die Aminogruppe wird dabei in Form von Trimethylamin abgespalten, das dann teilweise durch das überschüssige Dimethylsulfat weiter in das quartäre Ammoniumderivat übergeführt wird.

¹⁾ B. 38, 1144 [1905].

²⁾ Claesson, J. pr. [2] 19, 245 [1879]; Nef, A. 309, 152 [1899]; R. Weinland und K. Schmied, B. 38, 2327 [1905].

³⁾ Körner und Menozzi, G. 11, 2458 [1881].

Glutaminsäure wird durch das Dimethylsulfat nicht nur in der Aminogruppe, sondern auch in den Carboxylgruppen alkyliert, und es entsteht bei sehr guten Ausbeuten (91–92 %) wahrscheinlich der Dimethylester der *N*-Trimethyl-glutaminsäure.

Das Diäthylsulfat reagiert im allgemeinen mit den entsprechenden Aminosäuren viel weniger energisch, als das Dimethylsulfat, unter gleichzeitiger Bildung von niedrigeren Alkylierungsstufen, welche mit dem Dimethylsulfat bei den gewählten experimentellen Bedingungen in keinem Falle erhalten wurden.

Glykokoll liefert noch ca. 15.5 % Triäthyl-betain neben ca. 12 % Äthylester der *N*-Diäthylamino-essigsäure und *N*-Diäthylamino-essigsäure, welche durch sekundäre Verseifung des Äthylesters der *N*-Diäthylaminoessigsäure entstanden ist.

Bei der Alkylierung des Alanins mit Diäthylsulfat konnte die Bildung des Triäthyl-propionbetains nicht mehr nachgewiesen werden. Es gelang nur die Isolierung des Äthylesters der *N*-Diäthylamino-propionsäure neben der *N*-Diäthylamino-propionsäure und *N*-Monoäthyl-aminopropionsäure, die durch Verseifung der entsprechenden Ester entstanden waren.

Mit Leucin reagiert schon das Diäthylsulfat ganz unbedeutend. Nach der Einwirkung, die bei sämtlichen Aminosäuren unter den gleichen experimentellen Bedingungen ausgeführt wurde, konnten ca. 64 % des verwendeten Leucins zurückgewonnen werden; nebenbei wurde in geringer Menge ein Kupfersalz isoliert, dessen Kupfergehalt am besten auf das Kupfersalz der *N*-Monoäthylamino-isobutyl-essigsäure stimmt.

Die Einwirkung des Diäthylsulfates auf Asparaginsäure ist wenig energisch: nur ca. 20 % der verwendeten Säure werden in Fumarsäure übergeführt; die abgespaltene Aminogruppe wird zu Diäthylamin alkyliert.

Bei der Alkylierung von Glutaminsäure mit Diäthylsulfat konnten keine gut definierten Produkte gefaßt werden.

Experimenteller Teil.

Gearbeitet wurde in wäßriger alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat meistens bei normaler Temperatur; mit Diäthylsulfat wurde stets am Wasserbade schwach angewärmt. Durch diese Arbeitsweise konnte nur die eine Alkylgruppe des Schwefelsäureesters zur Alkylierung ausgenützt werden. Zur Alkylierung der Amino-monocarbonsäuren wurden auf 1 Mol.-Gew. der Säure 4½ Mol.-Gew. Dialkylsulfat und 4½ Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd genommen; bei den Amino-dicarbonsäuren auf 1 Mol.-Gew. Säure je 6 resp. 8 Mol.-Gew. Dialkylsulfat und Kaliumhydroxyd.

Die abgewogenen Aminosäuren wurden in einem 300–500 ccm fassenden Kolben in möglichst kleiner Menge Wasser aufgelöst, mit reinem Kaliumhydroxyd neutralisiert und dann bei normaler Temperatur abwechselnd in kleinen Portionen die berechneten Mengen von konzentriertem Kaliumhydroxyd und Schwefelsäureester eingetragen, wobei die Lösung stets alkalisch gehalten wurde. Eine neue Portion an Dialkylsulfat wurde erst dann zugesetzt, nachdem bei häufigem Schütteln des Kolbeninhaltes das Alkylierungsmittel vollständig verschwunden war. Bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat mußte der Kolbeninhalt wegen der starken Erwärmung mit Leitungswasser gekühlt werden. Die Zersetzung des Diäthylsulfates verläuft viel langsamer. Bei normaler Temperatur verschwindet das Diäthylsulfat erst nach längerer Zeit. Gewöhnlich wurde die zu alkylierende Lösung auf ca. 60° angewärmt und dann portionsweise mit Diäthylsulfat geschüttelt. Bei der Alkylierung des Glykokolls mit Diäthylsulfat wurde neben der normalen Arbeitsweise auch einmal die alkalische Glykokoll-Lösung bis auf 90° erwärmt und der Zusatz von Diäthylsulfat so bemessen, daß die Lösung in ruhigem Kochen erhalten wurde.

Nach dem Verschwinden der Dialkylsulfate wurde die noch immer alkalisch gehaltene Lösung behufs Zersetzung des eventl. noch unzersetzten Schwefelsäureesters eine halbe Stunde auf dem Drahtnetze gekocht, dann mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zum Sirup eingedampft.

Die Trennung des entstandenen alkylschwefelsauren Kaliums resp. Kaliumsulfats von den gebildeten alkylierten Produkten der Aminosäuren wurde mit kaltem 95-proz. Alkohol durchgeführt, in dem das methylschwefelsaure Kalium sehr schwer, das äthylschwefelsaure Kalium schwer löslich, die alkylschwefelsauren Salze der alkylierten Aminosäuren sehr leicht löslich sind. Die Extraktion des eingedampften Sirups mit 95-proz. Alkohol wurde stets zweimal wiederholt. Die gewonnenen Extrakte wurden nach dem Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser wieder auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann nochmals mit 95-proz. Alkohol extrahiert, wodurch das meiste alkylschwefelsaure Kalium entfernt wurde. Die zuletzt gewonnenen und eingedampften Extrakte bilden schwach gelblich gefärbte Sirupe, die sehr leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Zur weiteren Verarbeitung habe ich sie in wenig heißem Wasser aufgelöst und unter Zusatz von verdünnter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Drahtnetze unter Ersatz des verdampften Wassers erhitzt, um die alkylschwefelsauren Salze resp. die Alkylschwefelsäure zu zersetzen. Die gebildete freie Schwefelsäure wurde mit Bariumchlorid

gefällt, das Filtrat konzentriert, weiter erhitzt und nach 3 Stunden mit Chlorbarium geprüft, ob noch etwa weitere Schwefelsäure abgespalten wurde. Schließlich wurde die Lösung auf dem Wasserbade stark konzentriert und zur Entfernung des im Überschuß zugesetzten Chlorbariums und des durch Zersetzung des noch etwa vorhandenen alkylschwefelsauren Kaliums entstandene Chlorkalium mit 95-proz. Alkohol aufgenommen. Die resultierenden Chlorhydrate der alkylierten Aminosäuren wurden dann zur Darstellung weiterer Derivate verwendet.

Glykokoll und Dimethylsulfat.

Verwendet wurde das käufliche, einmal aus warmem Alkohol umkrystallisierte Glykokoll. Das Dimethylsulfat wurde vor der Verwendung durch Schütteln mit fester Soda und Destillation im Vakuum gereinigt.

Die resultierenden Chlorhydrate wurden von dem überschüssigen Bariumchlorid und entstandenen Kaliumchlorid durch Extraktion mit 95-proz. Alkohol in der Wärme befreit und die alkoholische Lösung nach Zusatz von Wasser zur Trockne verdampft.

Durch Digestion des Trockenrückstandes mit kaltem absolutem Alkohol wurde ein Teil des Chlorhydrates gelöst, das mit Platinchlorid ein Doppelsalz lieferte. Bei Verwendung von 10 g Glykokoll wurden 0.61 g Platindoppelsalz gewonnen; dieses ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem 95-proz. Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus warmem 90-proz. Alkohol wurde es in sehr feinen, langen, blaßgelben Nadeln erhalten.

Die erhaltenen Analysenzahlen stimmen gut auf das Platindoppelsalz des Chlorhydrates des N-Trimethyl-glykokollmethylesters.

0.4103 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.1197 g Pt, 0.5271 g AgCl.

$(C_6H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.01, Cl 31.65.

Gef. » 29.17, » 31.78.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand von Betainchlorhydrat, der in einem Falle 18.9 g, in einem anderen 19.2 g wog, wurde aus Wasser umkrystallisiert und in großen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 228.4° (korr. unter Zersetzung) erhalten. Auch wurde das Platin- und Golddoppelsalz dargestellt.

Das einmal aus Wasser umkrystallisierte Platindoppelsalz ergab bei der Analyse:

0.7082 g Sbst.: 0.2153 g Pt, 0.9414 g AgCl.

$(C_5H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.30, Cl 33.02.

Gef. » 30.41, » 32.89.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab:

0.3671 g Sbst.: 0.1577 g Au.

$C_5H_{12}NO_2Cl$, $AuCl_3$. Ber. Au 43.13. Gef. Au 42.96.

Das Glykokoll zeigt also bei der Methylierung mit Dimethylsulfat ein normales Verhalten, indem das Trimethylbetain (Ausbeute 92.6 % und 93.8 %) neben kleinen Mengen (1.3 %) *N*-Trimethylamino-essigsäure-methylester gebildet wird.

Nur in diesem Falle gelang es, die Bildung von Betainester unter den gewählten Bedingungen nachzuweisen. Bei der Methylierung anderer Aminosäuren konnte seine Bildung nicht konstatiert werden.

Glykokoll und Diäthylsulfat.

Das verwendete Diäthylsulfat (Merck) war vor der Verwendung nicht weiter gereinigt. Aus 5 g Glykokoll wurden erhalten 11.6 g eines schwach gelblichen Sirups, der dann in zwei Hälften geteilt wurde, die separat zur Untersuchung gelangten.

Die erste Hälfte wurde mit Platinchlorid gemengt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt; die dann in der Kälte auskrystallisierten dicken Nadeln (3.8 g) wurden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 2.9 g orangegelb gefärbte Blättchen, die bei $217 - 218.5^\circ$ (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

Durch Analyse wurde dieses Salz als das Platindoppelsalz des Triäthylbetains, $(C_3H_7NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, identifiziert.

0.8247 g lufttr. Sbst.: 0.0401 g H_2O . — 0.5999 g wasserfreie Sbst.: 0.1600 g Pt.

$(C_3H_7NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.71. Gef. H_2O 4.86.

$(C_3H_7NO_2Cl)_2PtCl_4$. » Pt 26.78. » Pt 26.67.

Die durch Zersetzung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Silberoxyd erhaltene Lösung der freien Base löste in der Siedehitze kein Kupferhydroxyd auf.

Die Mutterlange von der Krystallisation der dicken Nadeln vom Platindoppelsalz des Triäthylbetains wurde dann so weit eingeeengt, daß sie beim Abkühlen strahlenförmig erstarrte. Die ganze Masse wurde dann in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und filtriert. Nach ca. 1 Stunde schieden sich aus dem Filtrate noch 0.13 g orangegelbe Blättchen vom Platindoppelsalz des Triäthylbetains aus. Die jetzt nochmals filtrierte Lösung wurde mit dem 3-fachen Volumen Äther gemengt, wodurch ein Platindoppelsalz (2.9 g) in orangen Nadeln ausgeschieden wurde. Das abfiltrierte und mit Äther gewaschene Doppelsalz wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst und im Exsiccator über Chlorcalcium der Krystallisation überlassen. Das Salz

krystallisiert in schönen, regelmäßig entwickelten, wasserfreien Tafeln des monosymmetrischen Systems und schmilzt bei 140—142° (korr.) ohne Zersetzung.

0.4984 g Sbst.: 0.1337 g Pt.

$(C_8H_{18}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.78. Gef. Pt 26.82.

Die Substanz enthält also dieselbe Platinmenge wie das Platindoppelsalz des Triäthylbetains, unterscheidet sich aber von diesem durch Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Wassergehalt. Durch Entfernung von Platin und Chlor mit feuchtem Silberoxyd liefert das Filtrat in der Siedehitze mit Kupferhydroxyd eine lasurblau gefärbte Lösung. Es liegt also das Platindoppelsalz des *N*-Diäthylamino-essigsäure-äthylesters vor.

Die Mutterlauge von dem durch Äther aus alkoholischer Lösung gefällten Platindoppelsalze, die nach der Befreiung von Platin und Chlor mit Kupferhydroxyd eine tief blaue Lösung lieferte, war durch Einengen nicht mehr zur Krystallisation zu bringen.

Die zweite Hälfte der sirupösen Chlorhydrate wurde von Chlor mit feuchtem Silberoxyd, von aufgelöstem Silber mit Schwefelwasserstoff befreit und mit Kupferhydroxyd aufgeköcht. Die lasurblau gefärbte Lösung mußte dann im Exsiccator über Chlورcalcium konzentriert werden, weil das gebildete Kupfersalz bereits bei der Wasserbadtemperatur hydrolysiert wird.

In drei Fraktionen wurden dann 0.97, 0.80 und 0.21 g ultramarinblau gefärbte Nadeln erhalten. Zur Analyse wurden die vereinigten Fraktionen aus sehr kleinen Mengen Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut auf das Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-essigsäure, $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu + 2H_2O$.

0.8985 g lufttr. Sbst.: 0.1627 g H_2O bei 100°. — 0.5734 g wasserfreie Sbst.: 0.1411 g CuO .

$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Ber. H_2O 18.20. Gef. H_2O 18.10.

$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. » Cu 19.63. » Cu 19.67.

Es wurden also im ganzen erhalten aus 5 g Glykokoll 7.86 g Platindoppelsalz des Triäthylbetains, 5.76 g Platindoppelsalz des *N*-Diäthylaminosäure-äthylesters und 3.96 g Kupfersalz der *N*-Diäthylaminosäure; in einem anderen Kontrollversuche aus 10 g Glykokoll 14.24 g Platindoppelsalz des Triäthylbetains und 7.10 g Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-essigsäure.

In Wirklichkeit muß die Menge der entstehenden *N*-Diäthylamino-essigsäure eine viel größere sein wegen der ziemlich großen Flüchtigkeit der freien Säure, welche auf folgende Weise nachgewiesen wurde:

0.893 g des Kupfersalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vakuum zuerst über Chlorcalcium, später über Phosphorpentoxyd verdampft. Der zurückgebliebene Sirup wog 0.682 g statt der theoretischen Menge von 0.592 g. Er wurde in heißem Wasser aufgelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wog der Rückstand nur 0.416 g. Dabei hatten sich an den kälteren Stellen der Glasschale bis 8 mm lange, weiße Nadeln abgesetzt, die, mit Kupferhydroxyd aufgeköcht, eine blaue Lösung gaben. Durch weiteres zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade blieb nur 0.166 g Substanz zurück. Das Chlorhydrat der *N*-Diäthylaminoessigsäure ist nicht flüchtig, was durch Parallelversuch festgestellt wurde.

d,l-Alanin und Dimethylsulfat.

Das verwendete Präparat wurde nach Strecker¹⁾ dargestellt. Schmp. 295°.

10 g Alanin lieferten 18.0 g eines gelblichen Sirups, der beim längeren Stehen krystallinisch erstarrte. 9 g dieser Chlorhydrate liefern mit Platinchlorid 16.6 g eines Platindoppelsalzes, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in orangen Blättchen erhalten wurde. Schmp. 210—212° (korr.) unter Zersetzung. Die Analysenzahlen stimmen sehr gut auf das Platindoppelsalz des Trimethylpropionbetains von der Zusammensetzung



1.0060 g lufttr. Sbst.: 0.0524 g H₂O bei 105°. — 0.6613 g wasserfreie Sbst.: 0.1918 g Pt, 0.8428 g AgCl.

$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H₂O 5.08. Gef. H₂O 5.20.

$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.01, Cl 31.65.

Gef. » 29.00, » 31.53.

Die weiteren 9 g der Chlorhydrate wurden mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt und die freien Basen mit Kupferhydroxyd aufgeköcht, wobei eine nur ganz schwach grünlich-blaue Lösung entstand. Es entstehen also unter den gewählten Bedingungen bei der Alkylierung des *d,l*-Alanins mit Dimethylsulfat neben dem Trimethylpropionbetain (83.6 %) keine weniger alkylierten Verbindungen.

d,l-Alanin und Diäthylsulfat.

10 g Alanin lieferten 23.6 g eines schwach gelblichen Sirups, der nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Diese Krystallmasse wurde mit 25 ccm kaltem, absolutem Alkohol angerührt und rasch auf der Pumpe abgesaugt. Die auf diese Weise erhaltenen 8.8 g fester und 15.1 g sirupöser Chlorhydrate wurden dann separat aufgearbeitet.

¹⁾ A. 75, 29 [1850].

Die festen Chlorhydrate wurden bei ca. 70° mit feuchtem Silberoxyd behandelt und das Filtrat, nach dem Ausfällen des aufgelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, mit feuchtem Kupferhydroxyd aufgeköcht. Die entstandene, dunkelviolet gefärbte Lösung wurde dann im evakuierten Exsiccator zur Krystallisation eingengt, weil sie beim Konzentrieren auf dem Wasserbade Kupferhydroxyd ausscheidet.

Nach genügender Konzentration im Exsiccator schieden sich in einigen Fraktionen violettrot gefärbte Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol schwer löslich waren. Die im ganzen erhaltenen 5.36 g dieses Kupfersalzes wurden dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Durch Analyse wurde das Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-propionsäure festgestellt von der Zusammensetzung $(C_7H_{14}NO_2)_2Cu$.

0.3074 g Sbst.: 0.0700 g CuO.

$(C_7H_{14}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 18.06. Gef. Cu 18.19.

Die sirupösen Chlorhydrate (15.1 g) wurden in Wasser aufgelöst, in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd behandelt, rasch filtriert und das Filtrat dreimal mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vakuum von Äther befreit und schließlich destilliert; der Siedepunkt der Hauptfraktion lag bei 86° und 18 mm. Im ganzen wurden 3.48 g eines Esters gewonnen, von einem sehr an die Ester der Aminosäuren erinnernden Geruche, der schwer in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure löslich war. Durch Bereitung und Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes wurde die Substanz als *N*-Diäthylamino-propionsäure-äthylester identifiziert.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Mischen des Esters mit Platinchlorwasserstoffsäure in absolut-alkoholischer Lösung in Form von fein krystallinischem, orangem Pulver. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden dann monokline Tafeln erhalten vom Schmp. 114—116° (korr.).

0.4371 g Sbst.: 0.1139 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.80. Gef. Pt 26.05.

Das Golddoppelsalz fällt aus verdünnter wäßriger Lösung in Form eines krystallinischen, gelben Salzes.

0.1720 g Sbst.: 0.0664 g Au.

$C_9H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$. Ber. Au 38.42. Gef. Au 38.60.

Die nach dem Ausäthern des *N*-Diäthylamino-propionsäure-äthylesters zurückbleibende Lösung wurde nach Verjagen des gelösten Äthers mit Schwefelwasserstoff behandelt und in zwei Teilen weiter verarbeitet.

Die erste Hälfte (5.6 g Sirup) wurde mit 6.5 g H_2PtCl_6 vermengt und stark eingengt. Durch längeres Stehen bei 5° wurden 2.9 g orange gefärbte Säulen ausgeschieden, die mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, von Platin und Chlor befreit und schließlich in das Kupfersalz übergeführt wurden. Das erhaltene Kupfersalz (0.9 g) wurde durch Analyse als Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-propionsäure identifiziert.

Das Filtrat von dem bei 5° ausgeschiedenen Platindoppelsalze wurde auch von Platin und Chlor befreit, mit Kupferhydroxyd aufgeköcht und die entstandene azurblaue Lösung im Exsiccator eingeengt. In zwei Fraktionen wurden erhalten 1.85 g eines Kupfersalzes, welches sehr leicht in kaltem Wasser und absolutem Alkohol löslich war. Durch Analyse wurde das noch zweimal aus Wasser umkrystallisierte Salz als das Kupfersalz der *N*-Mono-äthylamino-propionsäure von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ identifiziert.

0.5808 g lufttr. Subst.: 0.0616 g H_2O bei 100°. — 0.3129 g wasserfreie Subst.: 0.0850 g CuO .

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10.86. Gef. H_2O 10.60.

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$. » Cu 21.49. » Cu 21.71.

Die zweite Hälfte der nach dem Ausäthern des Esters zurückgebliebenen wäßrigen Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Silber befreit und durch Kochen mit Kupferhydroxyd in die Kupfersalze übergeführt. In 4 Fraktionen wurden 2.78 g Kupfersalze erhalten, die sich als ein Gemisch von *N*-diäthylamino-propionsaurem Kupfer und *N*-monoäthylamino-propionsaurem Kupfer erwiesen. Ihre Trennung in 1.2 g *N*-diäthylamino-propionsaures Kupfer und 1.4 g *N*-monoäthylamino-propionsaures Kupfer gelang sehr leicht durch wiederholte Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol, in dem das *N*-monoäthylaminopropionsaure Salz sehr leicht, das *N*-diäthylaminopropionsaure Salz dagegen schwer löslich ist.

Im ganzen gewann man aus 10 g *d,l*-Alanin folgende Mengen durch Analyse identifizierter Verbindungen:

7.48 g *N*-diäthylamino-propionsaures Kupfer, 3.25 g *N*-monoäthylamino-propionsaures Kupfer und 3.48 g *N*-Diäthylaminopropionsäure-äthylester.

Auffallend ist die sehr leichte Hydrolyse der Kupfersalze der *N*-Diäthyl- und *N*-Monoäthyl-aminopropionsäure, welche bereits durch Wasser von 90° bewirkt wird.

Bei der Alkylierung des *d,l*-Alanins mit Diäthylsulfat konnte die Bildung des entsprechenden Betains nicht mehr nachgewiesen werden. Es entstand nur neben dem *N*-Diäthylaminopropionsäure-äthylester bezw. der aus ihm durch Verseifung entstehenden *N*-Diäthylaminopropionsäure noch die *N*-Monoäthylaminopropionsäure.

d,l-Leucin und Dimethylsulfat.

Das zur Alkylierung verwendete Leucin wurde synthetisch nach E. Schulze und Likiernik¹⁾ dargestellt.

4 g dieses Präparates lieferten 7.25 g Chlorhydrate, die direkt in das Platindoppelsalz übergeführt wurden, von welchem in 4 Fraktionen im ganzen 10.24 g erhalten wurden. Sie bildeten nach

¹⁾ H. 17, 513 [1893].

zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser orange gefärbte Blättchen, die schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser und unlöslich in Alkohol sind. Das wasserfreie Salz schmilzt bei $217-218^{\circ}$ (korr.) unter Zersetzung. Die Analysenresultate stimmen sehr gut auf das Platindoppelsalz des Trimethyl-isobutylaceto-betains von der Zusammensetzung $(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Das Krystallwasser wird durch Trocknen bei 99° nicht ausgetrieben, denn 1.8067 g Substanz verloren nach 7-stündigem Trocknen bei dieser Temperatur nur 0.0010 g an Gewicht. Dagegen verloren diese 1.8067 g durch weiteres 4-stündiges Trocknen bei 105° weitere 0.0760 g.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.55. Gef. H_2O 4.21.

0.5980 g wasserfreie Subst.: 0.1534 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.80. Gef. Pt 25.62.

Das Platindoppelsalz wurde nach der Abscheidung des Platins durch Schwefelwasserstoff in das Golddoppelsalz übergeführt. Dieses ist in heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich und scheidet sich beim Abkühlen einer heißen, konzentrierten Lösung in Kugeln aus, die bald krystallinisch werden. Zur Analyse wurde das Goldsalz aus ca. 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen, Schmp. $164-165^{\circ}$ (korr.).

0.4334 g Subst.: 0.1657 g Au. — 0.6761 g Subst.: 0.7488 g AgCl.

$C_9H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$. Ber. Au 38.42, Cl 27.63.

Gef. » 38.23, » 27.39.

Die bei der Methylierung von *d,l*-Leucin mit Dimethylsulfat erhaltene Ausbeute an Platindoppelsalz des Trimethyl-isobutylaceto-betains beträgt 86.7 %.

d,l-Leucin und Diäthylsulfat.

3.8 g Leucin lieferten 5.25 g sirupöser Chlorhydrate. Diese wurden mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt, das klare Filtrat zur Trockne abgedampft und mit 95-proz. Alkohol in der Kälte umgerührt. Ungelöst blieben 2.4 g weißer Blättchen von dem Aussehen des verwendeten Leucins. Sie wurden mit Kupferhydroxyd aufgeköcht und das resultierende Kupfersalz nach dem Abdampfen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Blaßblaue Nadeln.

0.1732 g Subst.: 0.0418 g CuO.

$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 19.62. Gef. Cu 19.27.

Die in 95-proz. Alkohol gelöste Substanz wurde in wäbriger Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure gemischt und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Auch nach längerem Stehen in der Kälte wurden keine Krystalle erhalten. Auch entstand keine Fällung als der sehr dicke Sirup in absolutem Alkohol aufgelöst und mit dem gleichen Volumen absolutem Äther

gemengt wurde. Nach Entfernung des Alkohols und Äthers im Vakuum wurde das Platindoppelsalz in das Goldsalz übergeführt. Dieses fällt aus wäßriger Lösung in gelben Kugeln aus, die in der Kälte nicht erstarren, sondern bei längerem Stehen Goldblättchen ausscheiden.

Endlich wurde das Golddoppelsalz in das Kupfersalz übergeführt, das in Form eines violett gefärbten Pulvers aus heißem Wasser erhalten und aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1401 g wasserfreie Subst.: 0.0282 g CuO, entsprechend 16.10 % Cu. Am besten würde diese Kupfermenge auf das Kupfersalz der *N*-Äthylaminoisobutyl-essigsäure mit 16.73 % Kupfer stimmen.

d,l-Phenyl-alanin und Dimethylsulfat.

Aus 2.5 g synthetischem Phenyl-alanin wurden erhalten 4.4 g fester Chlorhydrate. Diese lieferten, mit 6 g Platinchlorwasserstoffsäure gemengt, in 2 Fraktionen im ganzen 6.11 g eines wasserhaltigen Platindoppelsalzes. Zur Analyse wurde dieses aus heißem Wasser umkrystallisiert: orange gefärbte, monokline Tafeln, schwer löslich in kaltem, nicht in heißem Wasser. Schmp. 195.5—196.5° (korr.) unter Zersetzung. Durch Analyse wurde dieses Salz als Platindoppelsalz des Trimethyl-phenyl-propionbetains identifiziert.

0.4086 g Subst.: 0.0103 g H₂O bei 105°. — 0.2819 g wasserfreie Subst.: 0.0669 g Pt.

(C₁₂H₁₈NO₂Cl)₂PtCl₄ + H₂O. Ber. H₂O 2.13. Gef. H₂O 2.52.

(C₁₂H₁₈NO₂Cl)₂PtCl₄. » Pt 23.67. » Pt 23.73.

Das Platindoppelsalz wurde auch in das im kalten Wasser schwer, in heißen Wasser wenig mehr lösliche Golddoppelsalz übergeführt. Zur Analyse wurde es aus heißem 50-proz. Alkohol, in dem es leichter löslich ist, umkrystallisiert. Gelbe Blättchen. Schmp. 93—94° (korr.).

0.7867 g lufttr. Subst.: 0.0244 g Gewichtsverlust, über P₂O₅ getrocknet. — 0.3602 g wasserfreie Subst.: 0.1307 g Au.

C₁₂H₁₈NO₂Cl, AuCl₃ + H₂O. Ber. H₂O 3.18. Gef. H₂O 3.10.

C₁₂H₁₈NO₂Cl, AuCl₃. » Au 36.03. » Au 36.28.

Auch die Alkylierung von Phenylalanin mit Dimethylsulfat verläuft ganz normal, und es entsteht in ausgezeichneter Ausbeute (95.9 %) das Trimethyl-phenyl-propionbetain. Die Bildung des *N*-Trimethyl-phenyl-alaninmethylesters, die bei der Methylierung des Phenylalanins mit Jodmethyl Engeland¹⁾ beobachtet hat, konnte ich bei der gewählten Arbeitsweise nicht feststellen.

l-Asparaginsäure und Dimethylsulfat.

Die verwendete Asparaginsäure wurde dargestellt aus käuflichem Asparagin nach Schiff²⁾.

Die durch Alkylierung von 5 g Asparaginsäure entstandene, schwach saure Lösung schied nach dem Einengen und Erkalten farb-

¹⁾ B. 43, 2663 [1910].

²⁾ B. 17, 2929 [1884].

lose. in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, kaliumhaltige Krystalldrusen aus, und zwar in 2 Fraktionen im ganzen 1.54 g. Diese wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und analysiert.

0.4512 g Sbst.: 0.1850 g K_2SO_4 .

Der Rest des Kaliumsalzes wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt und mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die nach dem freiwilligen Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Säure wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und in langen, feinen, farblosen Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt in zugeschmolzener Kapillare lag bei 286° .

0.4852 g Sbst.: 0.7334 g CO_2 , 0.1541 g H_2O .

$C_4H_4O_4$. Ber. C 41.36, H 3.48.

Gef. » 41.22, » 3.55.

Es ist also aus der schwach sauren Lösung das saure Kaliumsalz der Fumarsäure von der Zusammensetzung $2KC_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$ ausgeschieden worden.

$2KC_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$. Ber. K 18.43. Gef. K 18.69.

Durch Ansäuern der Mutterlaugen von dem sauren fumarsauren Kalium mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgendes Ausäthern wurden noch 1.34 g Fumarsäure erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 286° schmolz.

In einem anderen Falle wurde die durch Alkylierung von 5 g Asparaginsäure erhaltene Lösung direkt mit 20 cem verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mehrmals je eine Stunde auf einem Drahtnetze gekocht und wiederholt nach jedem Kochen bis zur Erschöpfung mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Im ganzen wurden auf diese Weise 4.22 g lufttrockner Fumarsäure erhalten, gegenüber den theoretischen 4.35 g.

Behufs Feststellung des Verhaltens der Aminogruppe bei der Alkylierung der Asparaginsäure mit Dimethylsulfat wurden 15 g *l*-Asparaginsäure separat methyliert. Nach dem Ausäthern der gebildeten Fumarsäure wurde die wäßrige Lösung mit überschüssigem Natriumhydroxyd destilliert und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft, mit kaltem 96-proz. Alkohol extrahiert und die gelösten Sulfate nach dem Verdampfen des Alkohols in wäßriger Lösung mit Chlorbarium in Chlorhydrat übergeführt. Diese lieferten mit Platinchlorwasserstoffsäure 5.2 g orangegelb gefärbte Oktaeder, welche, nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, in 4 Fraktionen mit 35.14, 35.12, 35.19 und 35.03 % Platin zurückerhalten wurden. Das Platindoppelsalz des Tetramethyl-ammoniumchlorids enthält 35.07 % Platin.

Die Chlorhydrate der überdestillierten Basen lieferten nach dem Vermengen mit 24 g Platinchlorwasserstoffsäure in den ersten 4 Fraktionen im ganzen 14.9 g an Platindoppelsalzen mit 36.99, 37.05, 37.03 und

37.45 % Platin gegenüber den 36.93 % Platin der Theorie für das Platindoppelsalz des Trimethylamin-chlorhydrats. Aus den Mutterlaugen schieden sich dann in 2 Fraktionen noch im ganzen 2.90 g Platinsalz mit 38.25 und 39.21 % Platin gegenüber den theoretischen 39.0 % des Doppelsalzes von Dimethylamin-chlorhydrat. In den Mutterlaugen von der letzten Krystallisation konnte nach dem Abscheiden des Platins die Anwesenheit von Monomethylamin qualitativ nicht nachgewiesen werden.

Bei der Alkylierung von Asparaginsäure (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (6 Mol.) in alkalischer Lösung kann die Asparaginsäure praktisch quantitativ in die Fumarsäure übergeführt werden. Die Aminogruppe wird dabei zu Dimethylamin alkyliert (erzielte Ausbeute 9.2 %), Trimethylamin (erzielte Ausbeute 65.8 %) und das quartäre Ammoniumderivat (Ausbeute 21.6 %), welches durch die Einwirkung von überschüssigem Dimethylsulfat auf das Trimethylamin entstanden ist. Die Bildung von Monomethylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

l-Asparaginsäure und Diäthylsulfat.

Die Alkylierung mit Diäthylsulfat wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie jene mit dem Dimethylsulfat, nur wurde die alkalische Lösung auf ca. 60° vorgewärmt und erst dann mit Diäthylsulfat geschüttelt. Die äthylierte Lösung wurde nach der Neutralisation mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, 3 Stunden auf einem Drahtnetze unter Ersetzen des verdampften Wassers erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, welche Operationen bis zur vollständigen Erschöpfung der Fumarsäure fortgesetzt wurden (4-mal). Im ganzen wurden aus 5 g Asparaginsäure nur 0.69 g Fumarsäure erhalten. Die wäßrigen Lösungen nach dem Ausäthern der Fumarsäure wurden durch Chlorbarium von Schwefelsäure befreit und eingengt. Nach dem Erkalten sind dann in 2 Fraktionen lange, weiße, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln von Asparaginsäure ausgeschieden worden (1.42 g).

Eine Hälfte der nach der Ausscheidung von Asparaginsäure erhaltenen Mutterlaugen wurde dann mit Natriumhydroxyd destilliert, die übergegangenen Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung der Chlorhydrate zur Trockne verdampft, mit kaltem Alkohol aufgenommen und mit heißer, alkoholischer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gemengt. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung schieden sich dann 1.34 g langer, orange gefärbter Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus heißem, 80-prozentigem Alkohol analysiert wurden.

0.5829 g Sbst.: 0.2035 g Pt, 0.8981 g AgCl.

(C₄H₁₁N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 35.09, Cl 38.25.
Gef. » 34.91, » 38.32.

Die Mutterlaugen von der ersten Fraktion lieferten dann noch 0.20 g eines pulverigen Platindoppelsalzes, welches 34.66 % Platin enthielt.

Aus dem Destillationsrückstande konnte kein Platinsalz erhalten werden.

Bei der studierten Alkylierung der *l*-Asparaginsäure mit Diäthylsulfat wurden nur 15.4 % der verwendeten Säure in Fumarsäure, die abgespaltene Aminogruppe gleichzeitig fast quantitativ in das Diäthylamin übergeführt. Die Bildung von Triäthylamin und des quartären Ammoniumderivates war bei der Arbeit mit nur 5 g Ausgangssäure nicht nachzuweisen. 28.4 % der verwendeten Asparaginsäure wurden zurückgewonnen.

d-Glutaminsäure und Dimethylsulfat.

Zu den Alkylierungsarbeiten wurde teils das aus Melasseabfällen nach der Methode Anderlik¹⁾, teils das durch Hydrolyse von Gliadin mit konzentrierter Salzsäure²⁾ dargestellte Präparat verwendet.

Nach der Zersetzung der methylschwefelsauren Salze durch andauerndes Kochen mit Salzsäure und Abscheidung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid wurden die Filtrate zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem, 95-prozentigem Alkohol aufgenommen und nach Filtration vorsichtig auf dem Wasserbade bis zum Sirup eingengt, welcher nach einigen Tagen in der Kälte lange, farblose Säulen abgeschieden hatte. Diese wurden abgesaugt und mit wenig kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Mutterlaugen von den abgeschiedenen Säulen wurden mit absolut-alkoholischer Lösung überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure gemischt, filtriert und der Krystallisation überlassen. In einigen Fällen erstarrte die ganze Flüssigkeit durch Ausscheidung des Platindoppelsalzes, welches sehr feine, lange, orangegelb gefärbte, zu Drusen vereinigte Nadeln bildete. In anderen Fällen trat die Krystallisation erst nach längerer Zeit oder nach dem Einimpfen ein. Die abgeschiedenen Nadeln wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gut gewaschen und an der Luft getrocknet; die Mutterlaugen schieden nach dem Einengen im Exsiccator über Schwefelsäure noch weitere Mengen des Platindoppelsalzes ab.

Durch Methylierung von je 10 g Glutaminsäure wurden erhalten: einmal 7.52 g farblose Chlorhydrate und 14.69 g Platindoppelsalz, ein anderes Mal 5.07 g Chlorhydrate und 19.25 g Platindoppelsalze.

Die vereinigten Platindoppelsalze wurden aus heißem, 95-prozentigem Alkohol, in dem sie in der Hitze ziemlich schwer löslich, in der Kälte unlöslich waren, zweimal umkrystallisiert. Sie bildeten dann sehr feine, verfilzte Nadeln, welche leicht im kalten Wasser löslich waren. Die Analysenzahlen stimmen sehr gut auf ein Derivat der Glutaminsäure, welches fünf

¹⁾ H. 39, 350 [1903].

²⁾ Abderhalden, Handbuch 2, 492.

Methylgruppen enthält, was auch durch Darstellung des Goldsalzes bewiesen wurde. Schmp. 201° unter Zersetzung.

0.5136 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.0334 g. — 0.8903 g wasserfr. Sbst.: 0.2063 g Pt, 0.9051 g AgCl.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Ber. H_2O 6.01. Gef. H_2O 6.50.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.11, Cl 25.19.

Gef. » 23.17, » 25.14.

Dieses Salz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, enthielt nur 2 Mol. Wasser:

0.8036 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.0571 g H_2O . — 0.2757 g wasserfr. Sbst.: 0.0640 g Pt.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.09. Gef. H_2O 4.21.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_3PtCl_4$. Ber. Pt 23.11. Gef. Pt 23.21.

Ein anderes Mal aus kaltem Wasser umkrystallisiert, enthielt das Platindoppelsalz wieder 3 Mol. Wasser:

1.6795 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.1085 g entspr. 6.46 % H_2O .

Nach längerem Kochen der wäßrigen Lösung des Platindoppelsalzes scheidet sich dieses nur unvollständig aus.

Das Platindoppelsalz wurde dann weiter durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Vermengen mit wäßriger Goldchloridlösung in das Gold-doppelsalz übergeführt. Nach genügender Konzentration der verdünnten, mit Alkohol versetzten, wäßrigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich goldgelbe, feine Nadeln aus, welche sehr leicht in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton löslich, in Äther unlöslich waren. Sie wurden abgesaugt, zuerst mit wenig kaltem, absolutem Alkohol, dann mit Alkohol-Äther-Gemisch (1:2) gut ausgewaschen und über Phosphor-pent-oxd getrocknet. Die Substanz schmilzt unscharf bei 125—128°.

0.4039 g Sbst.: 0.1423 g Au, 0.4173 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NO_4Cl, AuCl_3$. Ber. Au 35.39, Cl 25.45.

Gef. » 35.23, » 25.55.

Durch Auskrystallisieren aus absolut-alkoholischer Lösung wurde das Salz in goldgelben, kurzen, im Wasser schwer löslichen Säulen erhalten mit einem Goldgehalte von 35.27% und 35.30% Au.

Die Mutterlaugen von den durch absoluten Alkohol abgeschiedenen Platindoppelsalzen, welche durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit und stark eingeeengt wurden, hinterließen 0.9 g eines gelb gefärbten Sirups, welcher, mit absolut-alkoholischer Lösung von 2 g Goldchlorid gemengt, im Exsiccator über Schwefelsäure konzentriert wurde. Das ausgeschiedene Salz wurde abfiltriert, mit Alkohol-Äther-Gemisch (1:3) ausgewaschen und über Phosphor-pent-oxd getrocknet. Es ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Aus konzentrierter, wäßriger Lösung schied sich das Salz als Öl ab, welches sich beim längeren Stehen unter Abscheidung von Goldblättchen zersetzte.

0.3868 g Sbst.: 0.1471 g Au.

Das Goldsalz der zweifach methylierten Glutaminsäure, $C_7H_{14}NO_4Cl \cdot AuCl_3$, verlangt:

Ber. Au 38.27. Gef. Au 38.02.

Es liegt hier also wahrscheinlich das Goldsalz der *N*-Dimethyl-glutaminsäure vor.

Die aus der wäßrigen Lösung der rohen Chlorhydrate ausgeschiedenen Tafeln ließen sich nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, da nur nicht krystallisierende Sirupe zurückblieben; diese wurden in absolutem Alkohol aufgelöst und mit alkoholischer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gemengt. Auch hier wurde das charakteristische, in Drusen von feinen Nadeln krystallisierende Platindoppelsalz mit einem Platingehalte von 23.09 % und 23.18 % erhalten.

Durch Alkylierung der Glutaminsäure (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (8 Mol.) in alkalischer Lösung wird diese Säure zum Unterschiede von Asparaginsäure nicht nur in der Aminogruppe, sondern auch in den beiden Carboxylgruppen methyliert. Die Analysen der Gold- und Platindoppelsalze stimmen sehr gut auf fünffach methylierte Glutaminsäure, möglicherweise auf den Dimethylester der *N*-Trimethyl-glutaminsäure, falls hier nicht mehrere isomere Körper vorliegen. Die Ausbeute an diesen Derivaten betrug 91 % und 92 % der Theorie. Auch wurde in geringer Menge ein nur zwei Methylgruppen enthaltendes Derivat durch sein Goldsalz charakterisiert. Die Bildung der von Engeland¹⁾ bei der Alkylierung von Glutaminsäure mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung erhaltenen und beschriebenen Derivate konnte ich bei meiner Arbeitsweise nicht konstatieren. Das Studium der Gold- und Platindoppelsalze wird weiter fortgesetzt.

Glutaminsäure, mit Diäthylsulfat alkyliert, liefert in absolutem Alkohol leicht lösliche Chlorhydrate, welche mit Platinchlorwasserstoffsäure nicht krystallisierende Sirupe, mit Goldchlorid in Wasser schwer lösliche, stets als Öl sich abscheidende Salze bilden, die nicht weiter untersucht wurden.

¹⁾ B. 43, 2662 [1910].

**112. Franz Fischer und Max Wolf: Bemerkung zu der
Notiz des Hrn. de Hemptinne »Über die Synthese
des Wasserstoffsuperoxyds«¹⁾.**

[Aus dem Elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. März 1912.)

Wenn wir hier auf die Notiz des Hrn. de Hemptinne eingehen, die er vor kurzem unter dem Titel: »Über die Synthese des Wasserstoffsuperoxyds« in diesen Berichten veröffentlicht hat, so tun wir dies deshalb, weil Anzeichen dafür vorliegen, daß die Notiz des Hrn. de Hemptinne ihrer Kürze halber von manchen Lesern unrichtig aufgefaßt wird.

Hr. de Hemptinne stellt darin fest, daß Beobachtungen, die er bereits vor einigen Jahren gemacht, aber in einer in Deutschland wenig bekannten Zeitschrift publiziert habe, mit dem Resultat unserer Untersuchungen »Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung«²⁾ übereinstimmen.

Was nun die Publikationen des Hrn. de Hemptinne angeht, so haben wir das erwähnte D. R.-P. seinerzeit nachträglich durch das Chemische Zentralblatt gefunden und in unserer Mitteilung nicht nur angeführt, sondern auch inhaltlich besprochen (s. S. 2960 u.), insbesondere auch darauf hingewiesen, daß die Patentbeschreibung keinerlei Zahlen über die Ausbeuten — worauf es doch recht wesentlich ankommt, wenn sie als Literaturstelle aufgefaßt werden soll — enthält, und daß in ihr aber schon stehe, daß es bei Wasserstoffüberschuß besser ginge als bei Sauerstoffüberschuß (s. S. 2961 u.).

Die Publikationen des Hrn. de Hemptinne in den Annales de la société scientifique de Bruxelles kannten wir nicht, weil wir die Zeitschrift nicht besitzen und auch das Chemische Zentralblatt sie nicht referiert. Wenn sich nun der Inhalt der Untersuchungen des Hrn. de Hemptinne mit dem der unserigen deckte, so könnte man annehmen und aus der Notiz des Hrn. de Hemptinne herauslesen, daß wir unabhängig von ihm einige Jahre später die gleichen Entdeckungen gemacht hätten.

Dies trifft aber nicht zu, sondern es ergänzen sich durch den Umstand, daß Hr. de Hemptinne Physiker ist (er ist Professor der Physik an der Universität Löwen in Belgien), wir aber vorwiegend chemische Interessen verfolgen, die beiderseitigen Arbeiten auf das glücklichste. Wir, als Chemiker, haben gefunden, daß man direkt

¹⁾ B. 45, 230 [1912].

²⁾ B. 44, 2956 [1911].

ganz hochprozentiges Wasserstoffperoxyd erhält, und daß die Reaktion $H_2 + O_2$ fast quantitativ im Sinne der Wasserstoffperoxyd-Bildung verläuft. Wir haben Versuche unter vermindertem Druck, ferner Versuche mit Knallgas gemacht, das durch Beimengung fremder Gase verdünnt war; von alledem steht in den Arbeiten des Hrn. de Hemptinne nichts.

Die Feststellung des quantitativen Ablaufes der Reaktion der Wasserstoffperoxyd-Bildung aus $H_2 + O_2$ scheint uns vom Standpunkt der Theorie, und die Tatsache, daß man ganz hochprozentiges Wasserstoffperoxyd, bei Verwendung von flüssiger Luft 87-prozentiges, direkt erhalten kann, vom Standpunkt der Praxis das Hauptergebnis unserer Untersuchungen zu sein; denn die Entstehung verdünnter, wäßriger Lösungen von Wasserstoffperoxyd hat sowohl vom Standpunkt der Theorie als der Praxis erheblich geringeres Interesse. Hr. de Hemptinne, der im wesentlichen die physikalischen Seiten des Problems bearbeitet hat, berichtet über Obiges nichts.

Seine Arbeitsweise weicht völlig von der unserigen ab. So bringt er meist direkt in den nach unten etwas verlängerten Entladungsraum der Berthelotschen Röhre einige Kubikzentimeter Permanganatlösung und stellt die Zeit bis zur Entfärbung fest. Hochprozentiges Wasserstoffperoxyd, worauf es uns ankam, hat er deshalb nie gehabt.

Charlottenburg, März 1912.

Berichtigung.

Jahrg. 45, Heft 3, S. 440, 90 mm v. o. lies: »folgendes **Material**« statt
»das Material«.

Sitzung vom 25. März 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert, der Gesellschaft vom Tode eines ihrer Mitglieder Mitteilung machen zu müssen. Am 21. d. M. ist der Gerichts- und Handelschemiker Hr. Dr.

CARL BISCHOFF

nach längerem schweren Leiden hierselbst verstorben.

Bischoff war am 19. Januar 1851 in Berlin geboren und ist, nachdem er am Feldzuge 1870/71 als junger Student teilgenommen, dauernd in Berlin ansässig gewesen. Der Chemischen Gesellschaft trat er, als eifriger Schüler A. W. Hofmanns, noch als Student (1871) bei und ist ihr bis zu seinem Ende treu geblieben. Nachdem er in Berlin promoviert und die Oberlehrer-Prüfung abgelegt hatte, betätigte er sich eine Zeitlang im Lehrfach am Köllnischen Gymnasium. In Folge eines Preisausschreibens wurde ihm 1878 die Abfassung des Registers über die ersten zehn Jahrgänge der »Berichte« übertragen, welcher Aufgabe er sich mit großer Gewissenhaftigkeit entledigte. Später wurde er Mitglied des Patentamts und vereideter Chemiker beim Berliner Stadtgericht und beim Polizeipräsidium. In letzteren Eigenschaften ist er als Sachverständiger in vielen Prozessen in die Öffentlichkeit getreten. In seinem privaten Laboratorium beschäftigten ihn diese Fragen, sowie mit einer ganzen Reihe von Hilfsarbeitern die Erledigung handelschemischer Aufträge und die polizeilich-chemische Kontrolle und Untersuchung von Nahrungsmitteln und deren Verfälschungen.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Bygdén, A , Experimentalfaltet, Schweden;	Zwingenberger, Dr. O.K., Perth Amboy, N. J.;
Bjelouss, Dr. E., München;	Türk, Dr. O. W., Berlin W.;
Jeroch, Dr. W., Schlachten- see;	Reich, Dr. S, Genf;
Bierling, E., Halle a. S.;	Kreitmann, L., Genf;
Hellthaler, Th., Halle a. S.;	Banco, Rob., Veitsch;
Bhattacharyya, A., Halle a. S.;	Stalman, Dr. G., Düsseldorf- Heerdt.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Glatz, Dr.-Ing. Ernst, Neidenfels (Pfalz) (durch C. Hell und J. Schmidt);

Hexner, Béla, Breslau, Tiergarten-
str. 83
Schoßberger, Dr.-Ing., Szabadka, (durch
Ungarn F. W. Semmler
und A. Stock);

Emilewicz, Dr. T., Privigye, Kom. Neutra, Ungarn (durch K. Stephan und E. Schobig);

Chang, H. L., Chemiker, Charlottenburg, Dahlmannstr. 3
(durch E. Abderhalden und K. Kautzsch);

Stau, Dr. Bruno, Rostock i. M., Friedrich-Franz-Str. 81
(durch R. Kobert und R. Stoermer);

Devoti, Prof. Dr. L., Pavia, Istit. Tecnico (durch B. Lepsius und H. Jost.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 2093. Calvet, L., Alcool Méthylique Vinaigres. Paris et Liège 1912.
- 2094. Herty, Ch. H., Per cent tables for oil in cottonseed products with method of analysis. Chapel Hill 1908
- 2095. Riedel, J. D., Berichte, Riedels Mentor, 56. Auflage, Berlin 1912.
- 2096. Rivat, G., Contribution à l'étude des amidons solubles. Lyon 1910.
- 2097. Wedekind, E., Magnetochemie. Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur. Berlin 1911.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1. F. Mylius: Reinheitsgrade der Metalle des Handels. — Vorgetragen vom Verfasser.
- 2. R. Pschorr und W. Herz: Über Dimethoxy-isatin. — Vorgetragen von Hrn. R. Pschorr.
- 3. Felix Ehrlich: Über Tryptophol (β -Indolyl-äthylalkohol), ein neues Gärprodukt der Hefe aus Aminosäuren. — Referiert von Hrn. F. Hahn.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

113. Martin Freund und Keita Shibata: Über das Bi-hydrohydrastinin, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut des physik. Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. März 1912.)

Wie Freund und Kupfer¹⁾ gezeigt haben, tritt das Bi-hydrokotarnin, welches bei der Einwirkung des aus Äthylenbromid, Magnesium und Äther gebildeten Reagens auf Kotarnin sich bildet, in zwei stereoisomeren Formen auf. Es war daher zu erwarten, daß das dem Kotarnin ganz analoge Hydrastinin bei gleicher Behandlung zwei stereoisomere Bi-hydrohydrastinine ergeben würde. Um dieses festzustellen, haben wir die Einwirkung von Äthylenbromid-magnesium auf Hydrastinin, welche bereits von Reitz²⁾ und später von Lederer³⁾ auf Veranlassung von M. Freund studiert worden ist, von neuem untersucht.

Reitz hat das freie Hydrastinin der Reaktion unterworfen und gemäß der Gleichung: $2C_{11}H_{13}NO_3 + H_2 = 2H_2O + C_{22}H_{24}N_2O_4$ ein Produkt vom Schmp. 155—156° erhalten. Lederer gelangte bei Anwendung von Hydrastinin-chlorhydrat gemäß der Gleichung: $2C_{11}H_{12}NO_2Cl + H_2 = 2HCl + C_{22}H_{24}N_2O_4$ zu dem gleichen Produkt.

Es ist nun gelungen nachzuweisen, daß letzteres nicht einheitlich ist, sondern sich in zwei Isomere zerlegen läßt, von denen das eine bei 163°, das andere bei 175—176° schmilzt, während deren Mischung den von Reitz und Lederer angegebenen Schmp. 155—156° zeigt.

Das bei 175° schmelzende Isomere repräsentiert die labile Modifikation, denn sie geht beim Schmelzen in die stabile Verbindung vom Schmp. 163° über, welche letztere beim Schmelzen unverändert bleibt. Das Verhalten ist also ganz analog wie in der Kotar-

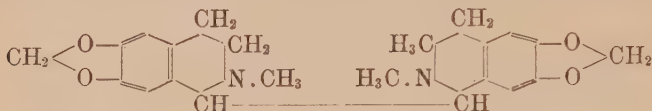
¹⁾ A. 384, 1—38.

²⁾ Über das Verhalten von Mono- und Polyhalogenorganomagnesiumverbindungen zu Kotarnin und Hydrastinin von Hans Herrmann Reitz, Inaug.-Diss., Erlangen 1905, S. 43.

³⁾ Einwirkung von Grignard-Lösungen auf basische Spaltprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin von Karl Lederer, Inaug.-Diss., Gießen 1909, S. 73.

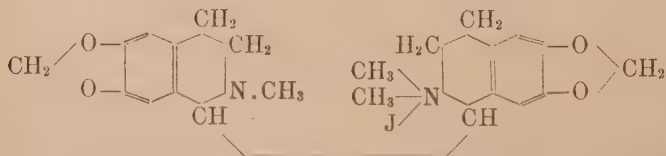
ninreihe, und in Übereinstimmung mit der dort gewählten Bezeichnungsweise möchten wir die stabile, bei 163° schmelzende Form Bi-hydrohydrastinin, die labile, bei 175° schmelzende Iso-bi-hydrohydrastinin benennen.

Die Konstitution der beiden Bi-hydrohydrastinine ist durch die Formel:



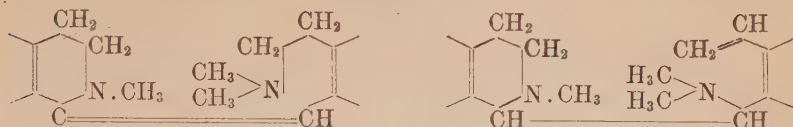
auszudrücken. Die darin figurierenden zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome lassen das Auftreten von zwei Stereoisomeren voraussehen. Da das Molekül aus zwei gleichen Hälften besteht, so sollte — wie bei der Weinsäure — das eine Stereoisomere eine spaltbare Racemform, das andere eine durch intramolekulare Kompensation optisch-inaktive Mesoform sein. Eingehende Versuche, ob sich eine der beiden isomeren Basen in eine *d*- und *l*-Form spalten läßt, haben wir bei der Knappheit des Materials nicht ausgeführt. Es ist aber anzunehmen, daß die Verhältnisse hier ganz ebenso liegen werden, wie es bei Bi-hydrokotarnin und Iso-bi-hydrokotarnin der Fall ist, wo Freund und Kupfer eine Spaltung nicht haben erzielen können, und man wird nicht fehlgehen, wenn man die dort gezogenen Schlußfolgerungen auf den vorliegenden Fall überträgt und annimmt, daß die beiden Isomeren nicht spaltbare, durch intramolekulare Kompensation inaktive Mesoformen sind. Betrachtet man nur eine Hälfte des Moleküls, so erkennt man, daß der am asymmetrischen Kohlenstoffatom hängende Wasserstoff und die am Stickstoffatom befindliche Methylgruppe in *cis*- oder *trans*-Stellung in Bezug auf die Ebene des reduzierten Pyridinringes sich befinden können. Dadurch, daß 2 *cis*- oder 2 *trans*-Hälften zu einem Molekül sich vereinigen, ließe sich die Existenz zweier stereoisomerer, nicht spaltbarer Mesoformen erklären.

Beide Isomeren nehmen, ebenso wie die analogen Kotarnin-Verbindungen, bei der Behandlung mit Jodmethyl nur ein Molekül desselben unter Bildung von stereoisomeren Monojodmethylenaten:



auf. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Verkochen mit Alkali

lassen sich die Monojodmethyle in *des*-Basen überführen, für welche die beiden Formeln:



in Betracht kommen. Der aus dem Iso-bi-hydrohydrastinin-methyljodid erhaltenen Base, welche *des-N*-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin zu bezeichnen ist und schöne Krystalle vom Schmp. 175° bildet, dürfte die erste Formel zuzuschreiben sein. Die aus dem Bi-hydrohydrastinin-methyljodid abgeschiedene *des*-Base war ölig.

Experimenteller Teil.

Darstellung von rohem Bi-hydrohydrastinin.

Um eine vollkommene Umsetzung des Hydrastinin-chlorhydrats herbeizuführen, haben wir auf 1 Mol. desselben etwa 3 Mol. Äthylenbromid-magnesium genommen.

8 g getrocknetes Magnesiumpulver wurden in einem Rundkolben unter Rückfluß mit 240 ccm absolutem Äther überschichtet und im Laufe einer Stunde portionsweise 32 g Äthylenbromid eingetragen. Die Reaktion ist anfangs durch Zugabe von etwas Jod einzuleiten und nachher durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung zu regulieren. Nach beendeter Hauptreaktion wurde das Grignard-Reagens noch eine Stunde auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erwärmt und dann 12 g bei 120° getrocknetes Hydrastinin-chlorhydrat in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei ein graugrünes Reaktionsprodukt erhalten wurde, welches noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert wurde. Die vom Äther abgegossene, feste Masse wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, dann auf dem Dampfbad vom Äther befreit und die klare, salzsaure Lösung unter starker Kühlung mit Ammoniak versetzt, worauf die Rohbase sich als weiße, krystallinische Masse ausschied, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 8.2 g.

Trennung beider Stereoisomeren.

Versuch 1. Die Rohbase wurde zunächst durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.2 in das Bromhydrat verwandelt. Etwa 7.5 g Roh-Bromhydrat wurden in 220 ccm warmem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein feinkrystallinischer Niederschlag aus, der nach 2-stündigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde (2.5 g I. Fraktion). Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingedampft und drei weitere Portionen gewonnen, bis schließlich die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge ca.

10. ccm. betrug. Diese drei Portionen betrugen zusammen 4.5 g (II. Fraktion).

Beide Fraktionen wurden gesondert mit Ammoniak zerlegt und die abgeschiedenen Basen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus Fraktion I kam eine Base vom Schmp. 163° heraus (1.6 g). Fraktion II lieferte eine andere Base vom Schmp. $175-176^{\circ}$ (2.3 g).

Versuch 2. Etwa 8 g Rohbase wurden mit einer Lösung von 6.4 g Weinsäure in 30 ccm warmem, absolutem Alkohol digeriert, wobei ein schwer lösliches Bitartrat sich alsbald ausschied. Das letztere wurde mit überschüssigem Ammoniak zerlegt und lieferte 3.3 g von einer Base, die nach Reinigung über das Bromhydrat den Schmp. 163° zeigte.

Die Mutterlauge, die leicht lösliches Bitartrat enthielt, wurde durch Ammoniak gefällt und die abgesogene, auf Ton getrocknete Base (4.6 g) aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; sie zeigte den Schmp. $175-176^{\circ}$. Das Mengenverhältnis der isomeren Basen war in beiden Versuchen 1:1.4.

Bi-hydrohydrastinin.

Mit diesem Namen bezeichnen wir die bei 163° schmelzende Base. Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in seidenglänzenden, zugespitzten Prismen. 1 g Base löste sich in ca. 40 ccm kochendem, absolutem Alkohol. Die Analyse ergab:

0.1508 g Sbst.: 0.3826 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 69.05, H 6.32.

Gef. » 69.04, » 5.89.

Das Bromhydrat krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln. Bei 120° getrocknet, zeigte es den Zersetzungspunkt $238-239^{\circ}$. 1 g Bromhydrat löste sich in ca. 40 ccm kochendem Wasser. Im kalten Wasser ist es aber sehr schwer löslich.

Das Jodhydrat ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisiert aus absolutem Alkohol in Nadelchen, die öfters zu rundlichen Büscheln angeordnet sind. Bei 120° getrocknet, zeigt es den Schmp. $238-239^{\circ}$.

Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in Plättchen und Prismen.

Der Sulfat ist in Wasser leicht löslich. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in Plättchen. Schmp. $255-256^{\circ}$.

Iso-bi-hydrohydrastinin.

Die stereomere Base vom Schmp. $175-176^{\circ}$ krystallisiert aus absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln oder Prismen. 1 g Base löste sich in ca. 100 ccm kochendem absolutem Alkohol. Die Mischprobe mit dem Bi-hydrohydrastinin fing bei 144° zu sintern an und

schmolz bei 155—156°, entsprechend der Angabe der früheren Autoren, die mit dem Gemisch der beiden Basen gearbeitet hatten.

- 0.0925 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0692 H₂O.

C₂₂H₂₄N₂O₄. Ber. C 69.05, H 6.32.

Gef. » 68.99, » 5.91.

Bromhydrat. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln. Getrocknet bei 120°, zeigte es den Schmp. 212—213°. 1 g Bromhydrat löste sich in ca. 25 ccm kochendem Wasser.

Jodhydrat. Schwer löslich in kaltem Wasser; aus absolutem Alkohol krystallisiert es in Nadelbüscheln. Schmp. 207—208°.

Chlorhydrat. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in Plättchen.

Sulfat. Leicht löslich in Wasser. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in kleinen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 250—251°.

Umlagerung des Iso-bi-hydrohydrastinin in das Bi-hydrohydrastinin.

Eine kleine Menge von Iso-bi-hydrohydrastinin wurde im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt und 2 Minuten lang bei dieser Temperatur (176°) gehalten. Die bräunlich verfärbte Masse wurde im warmen absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die unveränderte Isobase aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge kamen zunächst Krystalle heraus, die das Verhalten des Gemisches (Schmp. 155—156°) zeigten. Die zuletzt abgeschiedene Fraktion erwies sich, nach nochmaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol, als Bi-hydrohydrastinin vom Schmp. 163°.

Der endgültige Beweis für die Umlagerung wurde in folgender Weise erbracht: Die 2 Minuten lang auf 176° erhitzte Isobase wurde beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol fraktioniert und die verschiedenen Fraktionen in Jodhydrate verwandelt. Die zuerst abgeschiedene Fraktion lieferte das bei 207—208° schmelzende Jodhydrat der unveränderten Isobase; aber aus der zweiten Fraktion erhielt man ein um 30° höher schmelzendes Jodhydrat, genau entsprechend dem Bi-hydrohydrastinin-jodhydrat vom Schmp. 238—239°.

Bei derselben Behandlung erfuhr Bi-hydrohydrastinin keine Umlagerung in die Isobase.

Bitartrat des Bi-hydrohydrastinins.

Wie schon gesagt, gibt Bi-hydrohydrastinin ein in Alkohol schwer lösliches Bitartrat, das in Nadeln krystallisierte und, bei 110° getrocknet, den Schmp. 158—159° zeigte. Die aus diesem Bitartrat durch Behandlung mit Ammoniak abgeschiedene Base zeigte in 5-proz. Benzol-Lösung keine optische Aktivität.

Das Bitartrat des Iso-bi-hydrohydrastinins ist sehr leicht löslich in Alkohol und konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden.

Monojodmethylat des Bi-hydrohydrastinins.

Bi-hydrohydrastinin wurde mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß auf dem Wasserbade 5 Stunden lang digeriert. Das Reaktionsprodukt wurde nach Vertreiben von Jodmethyl aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in Prismen erhalten, die bei 218° unter Zersetzung schmolzen. Das erhaltene Monojodmethylat hat basischen Charakter; es löst sich in verdünnter Salzsäure, und auf Zusatz von Jodkalium fällt ein Jodhydrat aus, das sehr schwer löslich in heißem absolutem Alkohol ist. Aus heißem Wasser krystallisierte es in rhombischen, an zwei Ecken abgestumpften Tafeln. Bei $110-120^{\circ}$ getrocknet, schmolz es bei $205-206^{\circ}$. Dasselbe Präparat hat anscheinend auch Lederer in der Hand gehabt¹⁾.

Monojodmethylat des Iso-bi-hydrohydrastinins.

Die Isobase wurde ebenso mit Jodmethyl behandelt und lieferte ein Jodmethylat, das aus verdünntem Alkohol in rhombischen Tafeln und Prismen krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei $235-236^{\circ}$ in Übereinstimmung mit dem einst von Lederer hergestellten Präparat²⁾. Das Jodhydrat, durch Lösen des Monojodmethylates in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Jodkalium dargestellt, krystallisierte aus absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln. Schmp. $228-229^{\circ}$.

Aufspaltung der Jodmethylate zu *des*-Basen.

3 g Iso-bi-hydrohydrastinin-monojodmethylat wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd entjodet. Das ungefähr 100 ccm betragende Filtrat wurde mit 30 g Stangenkali aufgeköcht; dabei schied sich ein Öl aus, das nach dem Erkalten und durch Behandlung mit Wasser zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2.5 g. Die Roh-*des*-Isobase wurde aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert und in schönen monoklinen Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei $175-176^{\circ}$ ³⁾. Die Analyse von *des-N-methyl-iso-bi-hydrohydrastinin* ergab:

¹⁾ Analyse: 0.3500 g Sbst.: 0.2484 g AgJ.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$, CH_3J , HJ. Ber. J 38.36. Gef. J 38.34.

²⁾ Analyse: 0.1006 g Sbst.: 0.1916 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

$C_{22}H_{24}N_2O_4$, CH_3J . Ber. C 52.68, H 5.19.

Gef. » 52.22, » 4.94.

³⁾ Zufälligerweise stimmt der Schmelzpunkt der *des*-Isobase mit dem Iso-bi-hydrohydrastinin überein, aber die Mischprobe fing bei 155° zu sintern an und schmolz bei $168-169^{\circ}$.

0.1829 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₂₃H₂₆N₂O₄. Ber. C 70.05, H 6.59.

Gef. » 69.66, » 6.57.

Das Chlorhydrat der *des*-Iso-Base ist sehr leicht löslich in Wasser. Das Jodhydrat, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bei 110—120° getrocknet, schmolz bei 151—152°.

des-*N*-Methyl-iso-bi-hydrohydrastinin addiert Jodmethyl äußerst schwer. Nach 5-stündigem Digerieren mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbad zeigte die Base gar keine Veränderung. Die *des*-Isobase wurde daher mit überschüssigem Jodmethyl im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus absolutem Alkohol in Nadeln und schmolz bei 189—190° unter Aufschäumen und Jodabscheidung. Das Jodmethylat spaltet beim Kochen mit Alkali kein Trimethylamin ab. Es ist in Säuren löslich und daraus durch Ammoniak fällbar.

des-*N*-Methyl-bihydrohydrastinin konnte nicht in krystallinischer Form, sondern nur als zähes Öl erhalten werden. Es addierte, im Gegensatz zu obigem, Jodmethyl sehr leicht. Das resultierende Jodmethylat zersetzte sich bei der Behandlung mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin.

114. Alex. Orechhoff und R. Konowaloff: Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.

I. Mitteilung: Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus unsymmetrischen Carbinolchloriden.

[Aus dem Laborat. für techn. und theoret. Chemie der Univers. Genf.]

(Eingegangen am 16. März 1912.)

Während die Erscheinungen der Addition von Atomen oder Radikalen an Doppelbindungen und Systeme von Doppelbindungen den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen bilden, ist der umgekehrte Vorgang, nämlich die Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff u. a. aus gesättigten Molekülen, unter Entstehung einer Doppelbindung, bis jetzt noch nicht systematisch untersucht worden. Unter den sich auf diesem Gebiete aufdrängenden Fragen verdient besonders die nach der Richtung, in der sich die entstehende Doppelbindung bei der Abspaltung aus einem unsymmetrischen Molekül einstellt, ein allgemeineres Interesse, weil sie uns einen Aufschluß über die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Atome des Moleküls zu verschaffen vermag.

Aus einem unsymmetrischen Alkohol $R \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R'$ können durch Wasserabsplaltung z. B. die beiden folgenden Verbindungen entstehen:



In welcher Richtung nun die Reaktion in Wirklichkeit verlaufen wird, darüber gibt uns die Strukturtheorie keinerlei Aufschluß.

Entsteht bei dieser Reaktion die Verbindung (1), so wird offenbar der Wasserstoff der einen Methylengruppe durch das benachbarte Radikal R stärker aufgelockert als der des anderen Methylens durch das Radikal R'. Entstehen beide Verbindungen neben einander, so wird uns deren Mengenverhältnis ein Maß für die relative Stärke des von den Radikalen R und R' ausgeübten, auflockernden Einflusses liefern.

Die Frage, in welcher Richtung sich die Doppelbindung bei der Jodwasserstoff-Abspaltung aus einem unsymmetrischen Jodid einstellen wird, wurde zuerst von Markownikoff¹⁾ diskutiert, der die empirische Regel aufstellte, nach welcher das Jod mit dem Wasserstoff des am meisten hydrogenisierten Kohlenstoffatoms austrete. Kurze Zeit darauf wies aber Saytzeff²⁾ nach, daß die Markownikoffsche Regel gerade umzukehren ist, und daß bei der obigen Abspaltung der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom her stammt. Später ist der Gegenstand auch von Michael³⁾ diskutiert worden. Es ist hier nicht der Ort, die diesbezüglichen Spekulationen des letzteren Forschers zu besprechen; es sei nur darauf hingewiesen, daß das zurzeit bekannte Tatsachenmaterial zur Ableitung irgend welcher Gesetzmäßigkeiten vollständig unzureichend ist⁴⁾, was den einen von uns veranlaßt hat, eine Reihe systematischer Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen, die zunächst an Substanzen der aromatischen Reihe begonnen wurden. Im Folgenden berichten wir über einige der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Es ist seit langem bekannt, daß die Phenylgruppe auf die Doppelbindung einen spezifisch »anziehenden« Einfluß ausübt. So lagern sich z. B. Verbindungen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot R$ in $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot R$ um.

Andererseits hat Klages⁵⁾ festgestellt, daß aromatische Carbinolchloride von der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(R)(R')$, wo R und R' aliphatische Gruppen sind, bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_5 \cdot CH:C(R)(R')$

¹⁾ »Materialien zur Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome im Molekül«. Diss. 1869.

²⁾ A. 179, 296 [1875].

³⁾ J. pr. [2] 60, 276 [1899].

⁴⁾ Eine ausführliche Besprechung des vorhandenen Tatsachenmaterials soll später an anderer Stelle gegeben werden.

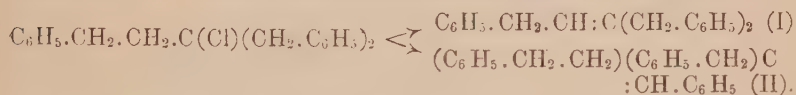
⁵⁾ B. 37, 1447, 1721, 2301 [1904].

geben, daß also die Phenylgruppe den Wasserstoff des benachbarten Methylens stärker auflockert, als die aliphatischen Reste.

Dieser starke, auflockernde Einfluß macht sich auch dann geltend, wenn das Phenyl von dem betreffenden Methylen durch ein zweites Kohlenstoffatom getrennt ist: Carbinolchloride von der allgemeinen Formel $C_6H_5.CH_2.CH_2.CCl(R)(R')$ spalten Chlorwasserstoff in der Richtung zum Benzolkern ab, geben also Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_5.CH_2.CH:C(R)(R')$.

Es interessierte uns deshalb festzustellen, wie sich ein Carbinolchlorid verhalten wird, welches die Gruppen $C_6H_5.CH_2.CH_2.$ und $C_6H_5.CH_2.$ gleichzeitig enthält.

Als ersten Repräsentanten haben wir das Phenäthyl-dibenzylcarbinolchlorid untersucht, das bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff die beiden folgenden Kohlenwasserstoffe geben konnte:



Wir haben die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem obigen Chlorid durch Erhitzen mit Pyridin ausgeführt und die Konstitution des dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffs durch Oxydation mit Ozon festgestellt. Als Spaltungsprodukt haben wir dabei Benzaldehyd erhalten, wodurch die Formel (II) als bewiesen gelten kann. In dem vorliegenden Falle übt also das am nächsten stehende Phenyl den stärksten auflockernden Einfluß auf die Wasserstoffatome des Methylens aus. Ob man es hier mit einer allgemeinen Regel zu tun hat, soll an einer Reihe analoger Beispiele geprüft werden.

Experimentelles.

Phenäthyl-dibenzyl-carbinol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_2.C_6H_5)_2$.

Aus 9.6 g Magnesium (2 At.) und 51 g Benzylchlorid (2 Mol.) wird in der üblichen Weise eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt. Zu dieser läßt man bei Zimmertemperatur 32 g (1 Mol.) Hydrozimsäure-äthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam zufließen. Es erfolgt eine lebhafte Reaktion, und die magnesiumorganische Verbindung scheidet sich als graue Masse ab. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und durch Eis und Salzsäure zersetzt. Die abgehobene Ätherschicht hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers das Carbinol als bald erstarrendes Öl. Letzteres wird auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 62—63°. Ausbeute 25—27 g.

0.1895 g Sbst.: 0.6093 g CO₂, 0.1272 g H₂O.

C₂₃H₂₄O. Ber. C 87.34, H 7.59.

Gef. » 87.69, » 7.51.

Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorid,



Das Carbinol wird in der dreifachen Menge Äther gelöst und unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt einige Zeit in Eis stehen und verdunstet den Äther. Der krystallinische Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Äther oder Ligroin umkrystallisiert.

Farblose Nadeln; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; etwas schwerer in Ligroin und Äther. Schmp. 108°. Ausbeute gleich der Menge des angewandten Carbinols.

0.1845 g Sbst.: 0.0626 g AgCl.

C₂₃H₂₃Cl. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.73.

1-Phenäthyl-1-benzyl-2-phenyl-äthylen,



Man löst das Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorid in der 5-fachen Menge Pyridin und kocht 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Pyridin-chlorhydrat aus. Das Gemisch wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Die Gesamtmenge der Substanz geht konstant bei 245—247° unter 22 mm Druck über. Das ölige Destillat erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer farblosen Krystallmasse, die bei 57—58° schmilzt. Umkrystallisieren aus Methylalkohol ändert den Schmelzpunkt nicht. Durch langsame Krystallisation aus Methylalkohol erhält man schöne, farblose, sternförmig gruppierte Nadelchen. Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1324 g Sbst.: 0.4507 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₂₃H₂₂. Ber. C 92.61, H 7.39.

Gef. » 92.84, » 7.62.

Oxydation. 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 ccm Wasser suspendiert und ein ozonisierter Sauerstoffstrom hindurchgeleitet. Die Krystalle schmolzen allmählich zu einem schweren Öl zusammen. Sobald dieses Brom-Chloroform-Lösung nicht mehr momentan entfärbte, wurde die Ozonisierung unterbrochen und das Öl mit

Wasserdampf destilliert. Das ins Destillat übergegangene Öl wurde durch Ausäthern isoliert und konnte durch Geruch, Siedepunkt und Schmelzpunkt des Phenylhydrazons leicht als reiner Benzaldehyd identifiziert werden. Dessen Auftreten sowie das Fehlen von Phenylacetaldehyd unter den Spaltungsprodukten beweist, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{22}$ tatsächlich die oben angegebene Konstitution (II) zukommt.

Genf, 14. März 1912.

115. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. II.

(Eingegangen am 18. März 1912.)

In der ersten Mitteilung über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen¹⁾ ist die Spaltung der 1.2-Dichloro-di-äthylendiamin-chromsalze in die aktiven Komponenten beschrieben worden. Um die Frage zu beantworten, welchen Einfluß die Natur des Zentralatoms auf das optische Drehungsvermögen ausübt, erschien es wünschenswert, noch einige andere der beim Kobalt in aktiver Form erhaltenen Verbindungstypen auch beim Chrom in die Spiegelbildisomeren zu spalten. Diesbezügliche Versuche haben wir zunächst mit den von P. Pfeiffer²⁾ zuerst dargestellten Tri-äthylendiamin-chromisalzen durchgeführt. Die Spaltungsversuche mit den Tartraten, Chlorid- und Bromidtartraten, den Bromcamphersulfonaten und den Camphersulfonaten waren erfolglos, weil die Tri-äthylendiamin-chromisalze in wäßriger Lösung so empfindlich sind, daß sie sich beim Eindampfen ihrer Lösungen verändern. In der Regel verfärbten sich die Lösungen von gelb nach violett, und aus diesen läßt sich in den meisten Fällen kein Tri-äthylendiamin-chromisalz mehr gewinnen. Auch beim Versetzen der konzentrierten, wäßrigen Lösungen der leicht löslichen Tri-äthylendiamin-chromisalze mit den Ammoniumsalzen der oben erwähnten aktiven Säuren konnten keine schwerlöslichen Salze der aktiven Komponenten abgeschieden werden. Schließlich wurde aber im Nitrocampher eine Verbindung aufgefunden, die auch in Fällen, in denen andere aktive Säuren zu keinem Resultat führen, die Spaltung ermöglicht. Da die Salze des Nitrocamphers der Konstitution

$$C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C:NO}_2R \end{array}$$

entsprechen, so werden wir sie im Folgenden als campher-nitronsaure Salze respektive Camphernitronate bezeichnen.

¹⁾ B. 44, 3132 [1911]. ²⁾ Z. a. Ch. 24, 296 [1900]; B. 37, 4277 [1904].

Die Möglichkeit, die Tri-äthylendiamin-chromsalze in ihre optisch-aktiven Komponenten zu spalten, beruht auf dem großen Löslichkeitsunterschied der Tri-äthylendiamin-chrom-camphernitronate, die kein partielles Racemat mit einander bilden. Das *d*-Camphernitronat des *d*-Tri-äthylendiamin-chroms ist in Wasser sehr schwer löslich, während das *d*-Camphernitronat des *l*-Tri-äthylendiamin-chroms in Wasser leicht löslich ist. Zur Spaltung der Tri-äthylendiamin-chromsalze versetzt man deshalb eine konzentrierte Lösung des Chlorids oder Bromids mit Natrium-camphernitronat, worauf sich das schwer lösliche Salz der *d*-Reihe ausscheidet. Der Niederschlag und die Lauge werden dann auf Jodide verarbeitet, wie im experimentellen Teil beschrieben wird.

Wir haben bis jetzt die Jodide und Rhodanate der aktiven Tri-äthylendiaminchrom-Reihen genauer untersucht und dabei festgestellt, daß das Drehungsvermögen kleiner ist als dasjenige der entsprechenden Kobaltsalze. Es besteht somit der gleiche Unterschied wie bei den Di-chloro-di-äthylendiamin-kobalti- und -chromsalzen. Es ist wahrscheinlich, daß auch der quantitative Unterschied der Drehungsvermögen derselbe ist, doch sollen hierüber noch genaue Bestimmungen ausgeführt werden.

Experimenteller Teil.

1. Spaltungsversuche mit den Tartraten, Halogenid-tartraten usw.

Das racemische Tri-äthylendiamin-chromchlorid wurde nach der von P. Pfeiffer angegebenen Methode, durch Einwirkung von Äthylendiamin auf entwässerten Chromalaun dargestellt.

11 g $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit der auf 3 Moleküle berechneten Menge *d*-weinsaurem Silber versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert. Da diese Tartratlösung nicht zur Krystallisation zu bringen war, so wurde ihr, zur Darstellung des Chloridtartrats: $[\text{Cr en}_3]\overset{\text{Cl}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6}$, die berechnete Menge Tri-äthylendiamin-chromchlorid zugesetzt und die so gewonnene Lösung, da eine Probe derselben beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine violette Farbe annahm, fraktioniert mit Alkohol gefällt. Die verschiedenen Fällungen bestanden aus Chloridtartraten, die eine schwache Dispersion erkennen ließen, für Natriumlicht aber keine Drehung zeigten. Die aus den Chloridtartraten durch Lösen in Wasser und Fällen mit Bromammonium gewonnenen Bromide waren inaktiv. Läßt man die Lösung des Chloridtartrats im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen, so färbt sie sich nach einigen Tagen dunkelbraun, ohne daß Krystallisation erfolgt.

3 g Tri-äthylendiamin-chrombromid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit der berechneten Menge von 1 Molekül *d*-weinsaurem Silber versetzt und

die Lösung vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltriert. Eine Probe der gelben Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wurde violett. Es war somit Zersetzung eingetreten. Aus der Lösung des Bromidtartrats wurde das Salz deshalb durch fraktioniertes Fälln mit Alkohol ausgeschieden. Diese Bromidtartrate zeigten eine ganz schwache Dispersion, aber die aus ihnen dargestellten Bromide waren inaktiv.

Ein gleiches Resultat ergaben die Spaltungsversuche mit dem Jodidtartrat. Auch dieses konnte nicht krystallisiert erhalten werden, und die Lösung nahm beim längeren Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd eine dunkelbraune Farbe an. Es wurde ferner versucht, die Camphersulfonate und Brom-camphersulfonate des Tri-äthylendiamin-chroms durch fraktionierte Krystallisation in die aktiven Komponenten zu zerlegen. Beim Konzentrieren der Lösungen trat aber auch in diesen Fällen Farbenumschlag nach violett ein, so daß diese Versuche abgebrochen wurden.

2. Spaltung der Tri-äthylendiamin-chrom-Reihe durch Fällung mit Natrium-camphernitronat.

6 g reines Tri-äthylendiamin-chromchlorid: $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, werden in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit derjenigen von 6 g Natrium-*d*-camphernitronat in 15 ccm Wasser versetzt. Das schwerlösliche *d*-Tri-äthylendiamin-chrom-*d*-camphernitronat setzt sich sofort als lichtgelb gefärbter, pulveriger Niederschlag ab. Ausbeute 4 g. Es wird scharf abgesaugt. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von weiterem Natriumcamphernitronat nach zweistündigem Stehen noch kleine, gelbe Krystalle ab, die abfiltriert werden. Die Lauge wird, wie im Folgenden beschrieben wird, auf *l*-Tri-äthylendiamin-chromisalze verarbeitet.

3. Darstellung der aktiven Tri-äthylendiamin-chromjodide.

a) *d*-Jodid, $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Das nach oben beschriebener Methode dargestellte Camphernitronat wird gut mit Alkohol und Äther gewaschen, dann in einer Krystallisierschale mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und mit soviel festem gepulvertem Natriumjodid vermischt, bis der lichtgelb gefärbte Brei zu einer etwas dunkler gelb gefärbten Masse erstarrt ist. Man gibt nun etwas Wasser hinzu, saugt scharf ab und wäscht das Produkt gut mit Alkohol und Äther. Das so gewonnene Jodid wird zur Reinigung aus möglichst konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumjodid umgefällt. Es scheidet sich in goldgelben, flachen, glänzenden Kryställchen aus. Ausbeute 1.5 g.

0.1085 g Sbst.: 0.0131 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 8.24. Gef. Cr 8.26.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung. $l = 10$ cm, $T 17^\circ$. $\alpha_D = +0.30^\circ$, $[\alpha]_D = +60^\circ$, $[M] = +378.67^\circ$.

b) *l*-Jodid, $[\text{Cren}_3]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Die bei der Darstellung des *d*-Tri-äthylendiamin-chrom-camphernitronats erhaltene Lauge wurde mit etwa 5 g Natriumjodid versetzt. Es schied sich ein Jodid aus, welches lichter gelbe Farbe hatte, als das soeben beschriebene rechtsdrehende Jodid. Es wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2 g. Dieses zuerst ausgeschiedene Jodid erwies sich als inaktiv.

Die Lauge, aus der das inaktive Jodid ausgefällt worden war, wurde nun noch mit etwa 8 g Natriumjodid versetzt, wodurch ein intensiver gelbes Jodid ausgeschieden wurde. Es wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Dieses Jodid erwies sich als die reine Linksform. Im Aussehen entspricht es vollkommen dem *d*-Jodid.

0.1210 g Sbst.: 0.0144 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 8.24. Gef. Cr 8.15.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $1/2$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 17^\circ$. $\alpha_D = -0.30^\circ$, $[\alpha]_D = -60^\circ$, $[M] = -378.67^\circ$.

Aus den Beobachtungen bei der Darstellung des *l*-Jodids ergibt sich, daß das racemische Tri-äthylendiamin-chromjodid in Wasser weniger löslich ist, als die aktiven Formen. Die Zusammensetzung der aktiven Jodide stimmt mit derjenigen des racemischen Salzes überein.

4. Darstellung der aktiven Rhodanate.

a) *l*-Rhodanat, $[\text{Cren}_3](\text{SCN})_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. 0.5 g *l*- $[\text{Cren}_3]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ werden in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit festem Rhodankalium versetzt, wodurch das *l*-Rhodanat als gelbes, kristallinisches Pulver abgeschieden wird. Man saugt es ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Die Farbe des trocknen Salzes ist wesentlich heller als diejenige des Jodids.

0.1008 g Sbst.: 0.0183 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 12.26. Gef. Cr 12.42.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $1/2$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 20^\circ$. $\alpha_D = -0.40^\circ$, $[\alpha]_D = -80^\circ$, $[M] = -339.2^\circ$.

b) *d*-Rhodanat, $[\text{Cren}_3](\text{SCN})_3$. Die Darstellung des *d*-Rhodanats erfolgte in derselben Weise aus dem *d*-Jodid wie diejenige des *l*-Rhodanats aus dem *l*-Jodid. Im Aussehen unterscheidet sich das *d*-Rhodanat nicht von der *l*-Form.

0.1056 g Sbst.: 0.0192 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 12.26. Gef. Cr 12.44.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $1/2$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 20^\circ$. $\alpha_D = +0.39^\circ$, $[\alpha]_D = +78^\circ$, $[M] = +330.72^\circ$.

Die Zusammensetzung der aktiven Rhodanate ist dieselbe wie diejenige des racemischen Salzes.

Frl. Dr. Hedw. Kuh, die mich bei obiger Untersuchung in vorzüglicher Weise unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1912.

116. Theodor St. Warunis: Über die Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden.

[Mitteilung aus dem Warunisschen Privatlaboratorium in Athen.]

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Für die Ermittlung des Gesamtschwefels in Steinkohlen habe ich früher¹⁾ eine Methode ausgearbeitet, deren Wesen auf der Verbrennung der Kohlen und der dabei vor sich gehenden Oxydation des Schwefels durch Glühen mit Kupferoxyd und wasserfreier Soda beruhte. Dabei verliert das Kupferoxyd seinen Sauerstoff, um den Kohlenstoff zu verbrennen und den in den Kohlen enthaltenen Schwefel zu oxydieren, während der Sauerstoff der Luft seinerseits das entstehende Kupfer zu Oxyd regeneriert. Die Oxydationsprodukte des Schwefels und der Schwefelverbindungen werden von der Soda aufgenommen und so zurückgehalten. Das dabei gebildete Sulfat wurde durch Zusatz von Bariumchlorid als unlösliches Bariumsulfat ausgefällt und gewogen.

Diese Methode habe ich ebenfalls mit Erfolg benutzt, um den Schwefel in unlöslichen Sulfiden zu bestimmen.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht wie folgt: 0.5 g des äußerst fein pulverisierten Sulfids mischt man in einem geräumigen Porzellantiegel innig mit einem Gemisch von 4 Tln. Soda und 3 Tln. Kupferoxyd, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Soda-Kupferoxyd-Mischung, erhitzt anfangs gelinde, steigert allmählich die Hitze und erhitzt schließlich den Tiegel 2 Stunden lang mit der vollen Flamme des Bunsen-Brenners.

Während des Erhitzens muß man öfters die Masse des Tiegels mittels eines starken Platindrahtes umrühren. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt mit Wasser aus, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung²⁾ und wäscht schließlich mit Wasser bis zum

¹⁾ Fr. 1911, 270.

²⁾ Sollte in dem zu untersuchenden Sulfid kein Metall, welches ein schwer lösliches Sulfat liefert, enthalten sein, so empfiehlt sich, den Tiegelinhalt direkt in Salzsäure zu lösen.

Verschwinden der alkalischen Reaktion. Das so erhaltene Filtrat übersättigt man vorsichtig im bedeckten Becherglase mit Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure aus der Lösung zu verjagen, und verdampft schließlich unter Zugabe von Salzsäure, wenn Kieselsäure dem Sulfid beigesellt ist. Diese wird nach dem Abdampfen der Lösung abfiltriert. Sollte dem Sulfid keine Kieselsäure beigemischt sein, so fälle man das Sulfat, ohne die Lösung vorher abzdampfen, heiß mit kochender Bariumchloridlösung. Bei der obigen Arbeit wurde der Tiegel nach Löwe in das Loch einer schräg gestellten Asbestscheibe gebracht und dort erhitzt, um zu vermeiden, daß die von der Leuchtgasflamme herrührenden Oxydationsprodukte des Schwefels in den Tiegel gelangten.

Durch diese Methode habe ich bequemer und schneller als mit den bekannten Methoden sehr gute Resultate erzielt, was die als Beispiele angegebenen Analysenzahlen beweisen:

I. Analyse von Kupferkies. Nach meiner Methode: 0.5000 g des Minerals gaben 1.2401 g BaSO_4 , d. h. 0.1699 g S = 33.98 %. Nach der Böckmannschen Methode: 0.5000 g des Minerals gaben 1.2385 g BaSO_4 , d. h. 0.16977 g S = 33.95 %.

II. Analyse von Pyrit. Nach meiner Methode: 1 g des Pyrits ergab 3.8710 g BaSO_4 , d. h. 0.5316 g S = 53.16 %. Nach der Methode von Fresenius: 0.2500 g des Pyrits ergaben 0.9660 g BaSO_4 , d. h. 0.1326 g S = 53.04 %.

III. Analyse von HgS. Nach meiner Methode: 1 g des Sulfids ergab 1.033 g BaSO_4 , d. h. 0.1375 g S = 13.75 %. Nach der Methode des Erhitzens mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure: 0.2024 g des Sulfids gaben 0.2010 g BaSO_4 , d. h. 0.02760 g S = 13.65 %.

Für die Ausführung zahlreicher Analysen verschiedenartiger Sulfide bin ich meinem Assistenten, Hrn. M. Marangos, zu Dank verpflichtet.

117. A. H. Fiske: Eine neue Silberspirale zur Verwendung bei der organischen Elementaranalyse.

[Aus dem Chem. Laborat. des Harvard-College, Cambridge, Mass., U. S. A.]

(Eingegangen am 16. Februar 1912.)

Die Verwendung einer aus Silberblech hergestellten Rolle für die Verbrennung halogenhaltiger organischer Verbindungen nach Liebig ist zuerst von Kraut¹⁾ vorgeschlagen worden; später zeigten dann V. Meyer und Wachter²⁾, daß die Verwendung von Bleichromat allein nicht ausreicht, um sämtliches Halogen im Rohr zurückzuhalten.

¹⁾ Fr. 2, 247 [1863].

²⁾ B. 25, 2632 [1892].

Von der Überlegung ausgehend, daß — gleichgültig, ob man nun die betreffende Rolle aus Silberblech herstellt oder eine entsprechende Spirale aus Silberdraht anwendet —, doch immer nur ein Teil der Oberfläche des Metalls zur Wirksamkeit gelangen kann, kam ich auf den Gedanken, für die Absorption des Halogens ein Silberdrahtnetz zu benutzen, bei welchem sich der erwähnte Übelstand nicht geltend machen kann.

Zweck der vorliegenden Notiz ist es, die Brauchbarkeit des neuen analytischen Hilfsmittels darzutun und zu zeigen, wie man sich ein für den in Rede stehenden Zweck vollkommen ausreichendes, nur versilbertes Metallgeflecht leicht und einfach selbst herstellen kann.

Man nimmt ein gewöhnliches Kupferdrahtnetz, das man sorgfältig reinigt und dann in eine Silbernitrat-Lösung hineinstellt, bis es sich gleichmäßig mit metallischem Silber überzogen hat. Hiernach wird die Spirale so lange in der Gebläseflamme erhitzt, bis der Überzug gerade zu schmelzen anfängt. Läßt man die Kupferspirale nur zur Hälfte in die Silberlösung eintauchen und behandelt sie dann vor dem Reduzieren in derselben Weise, wie oben beschrieben, weiter, so gewinnt man eine metallische Vorlage, die gleichzeitig als Silber- und als Kupferspirale wirkt³⁾.

Für das befriedigende Funktionieren der nach meinem Verfahren hergestellten Spiralen mögen die nachstehenden Analysenzahlen als Beleg dienen, die bei der Verbrennung zweier Substanzen mit 80.11 bzw. 85.90 % Brom erhalten wurden.

0.3053 g Sbst.: 0.1178 g CO₂, 0.0265 g H₂O.

C₆H₅O₃Br₇. Ber. C 10.51, H 0.73.

Gef. » 10.52, » 0.97.

0.3359 g Sbst.: 0.1166 g CO₂, 0.0150 g H₂O.

C₅HO₂Br₇. Ber. C 9.20, H 0.15.

Gef. » 9.47, » 0.50.

118. C. Loring Jackson und E. K. Bolton: Über Octojod-chinhydron.

(Eingegangen am 16. Februar 1912.)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von H. A. Torrey und W. H. Hunter über Jod-anil haben wir das Octojod-chinhydron dargestellt.

Das erforderliche Jod-anil bereiteten wir uns nach der von den genannten Verfassern angegebenen Methode; obgleich unser Präparat schon bei 265° (unter Zersetzung) schmolz, war es, wie die folgende Analyse zeigt:

³⁾ Über Fälle, in welchen eine derartige Kombination zweckmäßig sein kann, vergl. z. B. Zincke und Kegel, B. 23, 246 [1890].

0.1927 g Sbst.: 0.2965 g AgJ.

$C_6O_2J_4$. Ber. J 83.01. Gef. J 83.16,

für unsere Zwecke doch genügend rein. Eine Lösung von 2 g dieser Substanz in 125 ccm Benzol, die mit 3 Tropfen Wasser vermischt war, sättigten wir mit Schwefeldioxyd und ließen sie dann in einer verkorkten Flasche stehen. Nach Verlauf von 3 Wochen war noch keine Veränderung wahrzunehmen, am Ende der vierten Woche hatten sich aber in erheblicher Menge große, glänzende, schwarze Krystalle ausgeschieden, in denen nach dem Ergebnis der Jod-Bestimmung:

0.2864 g Sbst.: 0.4370 g AgJ.

$C_{12}H_2O_4J_8$. Ber. J 82.86. Gef. J 82.48,

Octojod-chinhydron, vielleicht aber auch Jod-anil oder Tetrajod-hydrochinon, vorliegen konnte. Der Umstand, daß sich die Krystalle aus einer in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrten Lösung von Jod-anil ausgeschieden hatten, deutete schon darauf hin, daß es sich um eine in kaltem Benzol viel weniger lösliche Verbindung als das Jod-anil selbst handelte, und ein direkter Vergleich des Verhaltens der drei in Betracht kommenden Stoffe gegenüber kaltem Benzol belehrte uns dann auch alsbald, daß von diesen drei Verbindungen das Jod-anil in kaltem Benzol am leichtesten löslich ist; das Tetrajod-hydrochinon wird von diesem Solvens zwar weniger leicht als Jod-anil, immerhin aber doch um sehr vieles leichter als die schwarzen Krystalle aufgenommen. Aus diesen Versuchen ergab sich bereits ein Hinweis darauf, daß die schwer löslichen Krystalle aus Octojod-chinhydron bestehen konnten, zumal auch die tiefe Färbung auf ein derartiges Vereinigungsprodukt der beiden anderen Verbindungen hindeutete. Die schwarzen Krystalle schmolzen (oder richtiger zersetzten sich) bei 190° , während das Jod-anil gelblich-braun erscheint und in der uns vorliegenden Probe bei 265° unter Zersetzung schmolz, und das Tetrajod-hydrochinon weiß ist und unter Zersetzung bei 258° schmilzt. Andererseits zeigte die Form oder genauer der Habitus der Krystalle aller drei Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit: Die schwarzen Krystalle bilden flache Prismen, an deren Enden man zwei sich unter sehr stumpfem Winkel schneidende Flächen bemerkt; das Jod-anil krystallisiert ebenfalls in flachen Prismen, die jedoch rechtwinklige Endflächen aufweisen, und das Tetrajod-hydrochinon scheidet sich in dünneren Prismen ab, die manchmal ebenfalls von zwei sich unter einem stumpfen Winkel treffenden Flächen begrenzt werden.

Ein Beweis dafür, daß in der schwarzen Substanz tatsächlich das vermutete Chinhydron vorlag, fand sich schließlich in der Beobachtung, daß wenn man diese Krystalle in einem heißen Gemisch von Benzol mit wenig Alkohol aufnimmt und die Lösung dann eindampft,

sich ein Gemenge von gelblich-braunem Jod-anil mit einer weißen Verbindung ergibt, die zweifellos Tetrajod-hydrochinon ist. Diese weiße Substanz konnte aus den schwarzen Krystallen auch dadurch gewonnen werden, daß man diese mit Natronlauge behandelte und die Lösung dann ansäuerte. Parallelversuche mit Jod-anil führten bei Anwendung von keinem der genannten Mittel zu dem weißen Produkt. Andererseits ist ein solcher Zerfall in Lösung von Torrey und Hardenberg¹⁾ als für Chinhydrone charakteristisch erkannt worden.

Wird eine Benzollösung von Tetrajod-hydrochinon mit einem Überschuß an Jod-anil (1 : 2 Moleküle) zusammengebracht, so erhält man beim Eindampfen wiederum — neben gelblich-braunem Jod-anil — die schwarzen Krystalle, ohne daß unverändertes Tetrajod-hydrochinon auch nur noch in Spuren nachweisbar wäre.

Aus allen diesen Beobachtungen glauben wir, mit voller Berechtigung den Schluß ziehen zu dürfen, daß die schwarze Verbindung das Octojod-chinhydron, $C_6O_2J_4$, $C_6(OH)_2J_4$, darstellt. Ihre Entstehung ist auch deshalb von Interesse, weil bisher alle Versuche, die entsprechende Chlor- oder Bromverbindung zu gewinnen, fehlgeschlagen sind²⁾. Auch von uns selbst mit Chlor- und Brom-anil unter den Bedingungen, die uns das Octojod-chinhydron geliefert hatten, ausgeführte Versuche ergaben lediglich Gemische der substituierten Chinone und Hydrochinone. M. M. Richter³⁾ erklärt diese Mißerfolge auf Grund seiner Oxonium-Theorie der Chinhydrone mit dem Hinweis darauf, daß der stark negative Charakter des Chlors und des Broms die Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen herabdrückt. Die Auffindung des Octojodderivats durch uns würde mit dieser Erklärung im Einklang stehen, da das Jod weniger stark negativ ist als die beiden anderen Halogene und dementsprechend auch die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Salzbildung nicht in gleich hohem Maße herabmindern sollte. Von diesem Gesichtspunkt aus stellt unsere Untersuchung mithin eine Bestätigung der Oxonium-Theorie der Chinhydrone dar.

Die Beschreibung einiger weiterer, von uns bereits hergestellter Derivate des Brom- und des Jod-anils soll erst dann veröffentlicht werden, wenn unsere Untersuchung zum Abschluß gelangt ist.

Harvard-Universität, 30. Januar 1912.

¹⁾ Am. 33, 167.

²⁾ Ling und Baker, Soc. 63, 1323; Meyer, B. 41, 2570 [1908]; Schlenk, A. 368, 287. — Das von Staedeler (A. 60, 329) beschriebene Produkt war zweifellos nichts anderes als Chlor-anil.

³⁾ B. 43, 3603 [1910].

119. Otto Diels und Alfred Wagner: Über Benzoyl-cyanamid und eine Synthese des Benzoylen-harnstoffs (Diketotetrahydro-chinazolin) aus *o*-Nitrobenzoyl-cyanamid.

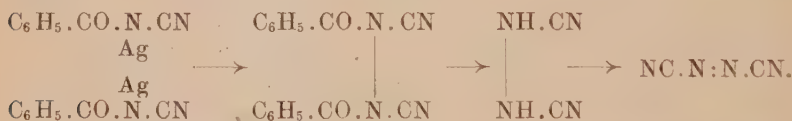
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1912.)

Kürzlich haben O. Diels und F. A. Gollmann¹⁾ gezeigt, daß es gelingt, Cyanamid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion mit Chlorkohlensäureestern ziemlich glatt zu den entsprechenden Estern der Cyan-imido-dicarbonsäure: $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{R})_2$ umzusetzen.

Ebenso einfach läßt sich nach unseren Beobachtungen auch Benzoyl-cyanamid darstellen, das schon früher von Gerlich²⁾ und später von Buddéus³⁾ untersucht worden ist und auch den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet.

Wir haben zunächst den Versuch gemacht, das von Buddéus beschriebene Silbersalz des Benzoyl-cyanamids mit Halogenen umzusetzen, um auf diese Weise zwei Moleküle mit einander zu verknüpfen und dann womöglich durch Abspaltung der Benzoylgruppen und darauf folgende Oxydation zu dem interessanten Azodicyanid zu gelangen:



Diese Versuche sind zwar bisher ergebnislos verlaufen, werden indessen fortgesetzt.

Ferner wurde das Verhalten von Benzoyl-cyanamid gegen Chlor studiert. Hierbei entsteht nicht ein am Stickstoff chloriertes Produkt, sondern unter den Reaktionsbedingungen wird noch Wasser aufgenommen, und man erhält den bereits von Chattaway und Wünsch⁴⁾ aus Benzoyl-harnstoff dargestellten Chlor-benzoyl-harnstoff: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Cl}$. Behandelt man ihn in der Kälte mit verdünnten Alkalien, so wird Salzsäure abgespalten und ein recht beständiges, wohldefiniertes Produkt von der empirischen Formel: $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ gebildet.

Über seine Struktur wollen wir bis jetzt keine bindenden Angaben machen. Immerhin ist die Möglichkeit eines intramolekularen

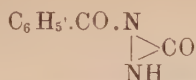
¹⁾ B. **44**, 3158 [1911].

²⁾ J. pr. [2] **13**, 270.

³⁾ J. pr. [2] **42**, 82.

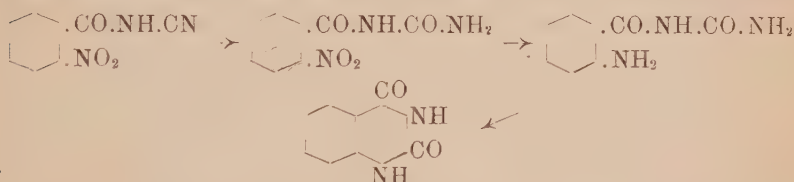
⁴⁾ Soc. **95**, 129 [1909]

Ringschlusses nicht ausgeschlossen, und man wird — zunächst unter Vorbehalt — für das fragliche Produkt die Formel:



diskutieren dürfen und ihre Bestätigung einer weiteren Untersuchung anheimstellen.

Die glatte Bildung des Benzoyl-cyanamids nach der Schotten-Baumannschen Methode war für uns die Veranlassung, das *o*-Nitrobenzoylchlorid in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Denn wenn die Darstellung des *o*-Nitrobenzoyl-cyanamids in ebenso bequemer Weise gelang, so war die Möglichkeit gegeben, durch eine Reihe einfacher Reaktionen zu einem Chinazolinderivate, dem schon häufig studierten, sogenannten Benzoylen-harnstoff¹⁾, zu gelangen:

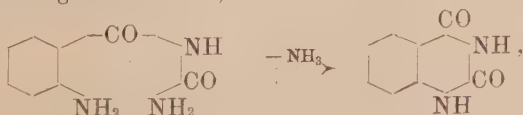


Bei der Reaktion zwischen *o*-Nitrobenzoylchlorid und Cyanamid, die bei Gegenwart von Pyridin durchgeführt wurde, zeigte sich nun merkwürdigerweise, daß zwei Acylgruppen in das Molekül des Cyanamids eintreten und außerdem noch eine Anlagerung von Wasser stattfindet, so daß das in überwiegender Menge auftretende Reaktionsprodukt Di-(*o*-nitrobenzoyl)-harnstoff,



ist. Bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wird der eine Acylrest abgespalten, so daß sich auf diese Weise der für die oben skizzierte Synthese benötigte *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff gewinnen läßt. Da indessen die Ausbeuten bei dieser Reaktion ziemlich schlechte sind, so wurde er für die weiteren Versuche durch direkte Umsetzung von Harnstoff mit *o*-Nitrobenzoylchlorid dargestellt.

Bei der vorsichtig durchgeführten Reduktion wandelt er sich in den *o*-Aminobenzoyl-harnstoff um, der eine so große Neigung zum inneren Ringschluß verrät,



¹⁾ B. 2, 47 [1869].

daß bereits beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen auf etwa 200° Ammoniak abgespalten und Benzoylen-harnstoff gebildet wird.

Die Untersuchung acylierter Cyanamide wird fortgesetzt.

Benzoyl-cyanamid, $C_6H_5.CO.NH.CN$.

20 g Cyanamid werden in 150 ccm Wasser gelöst und 48 ccm Natronlauge (30 %), sowie 300 ccm Wasser zugegeben. Man benzoyliert unter kräftigem Schütteln mit 66.8 g Benzoylchlorid und 48 ccm Natronlauge (30 %) in 300 ccm Wasser bei einer Temperatur von 0—5°. Nachdem das Chlorid völlig verbraucht ist, wird filtriert und bei 0° langsam und unter gutem Umrühren mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure das Benzoylcyanamid ausgefällt.

Sobald der Niederschlag körnig geworden ist, wird er abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 g (ber. 69.4 g). Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt, fein gepulvert, mit 200 ccm gewöhnlichem Äther ausgekocht, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. In der Regel erhält man bei dieser Operation 52—54 g vollkommen reines Benzoyl-cyanamid. Dieses schmilzt unter Zersetzung bei 141—142° (korr.) zu einer trüben, gelben Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde es aus warmem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1724 g Sbst.: 0.4173 g CO_2 , 0.0659 g H_2O . — 0.1095 g Sbst.: 18.3 ccm N (24°, 744 mm).

$C_8H_6ON_2$. Ber. C 65.71, H 4.13, N 19.22.

Gef. » 66.01, » 4.27, » 19.00.

Benzoylcyanamid ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, aus dem es sich in derben, großen Krystallen abscheidet; löslich in Eisessig, gewöhnlichem Äther, Pyridin und heißem Wasser, aus dem es in langen Nadeln krystallisiert. Da Wasser bei gewöhnlicher Temperatur fast nichts löst, eignet es sich gut zum Umkrystallisieren, nur muß längeres Kochen vermieden werden. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier kräftig. Schwer aufgenommen wird die Verbindung von Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Petroläther, absolutem Äther und flüssigem Schwefeldioxyd.

Benzoyl-cyanamid aus technischem Natrium-cyanamid.

90 g technisches Cyanamid-natrium (Kahlbaum) werden in 800 ccm eiskaltem Wasser gelöst und filtriert. Dann benzoyliert man bei 0—5° mit 70 g Benzoylchlorid, das in 3—4 Portionen eingetragen wird, ohne besonderen

Zusatz von Alkali. Danach wird, wenn nötig, filtriert und unter guter Kühlung und Umrühren mit überschüssiger Salzsäure (etwa 250 ccm von 17 %) gefällt, wobei starker Geruch nach Blausäure auftritt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben angegeben. 60 g Rohprodukt liefern so 45 g reines Benzoylcyanamid.

Einwirkung von Chlor auf Benzoyl-cyanamid.

10 g Benzoylcyanamid werden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst, langsam auf etwa 40° abgekühlt und in der Wärme mit einem raschen Chlorstrom gesättigt; dann gießt man die Lösung in 1 Liter gesättigtes Chlorwasser, wobei sich der Chlorkörper zum Teil in Krystallnadeln abscheidet. Nach dem Abkühlen wird filtriert. Ist der Niederschlag zu klebrig, um auf der Nutsche auswaschbar zu sein, so wird er noch einmal in Wasser suspendiert, filtriert und dann getrocknet.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man 3—4 g schöner, weißer Krystallnadeln, deren Zersetzungspunkt 157° (korr.) ist. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Eisessig umkrystallisiert, mit Essigsäure (50 %) und Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.1624 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 19.2 ccm N (22.5°, 761 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.0746 g AgCl.

C₈H₇O₂N₂Cl. Ber. C 48.34, H 3.55, N 14.14, Cl 17.85.

Gef. » 48.20, » 3.71, » 13.65, » 17.57.

Zur Prüfung der Frage, ob sich der Verbindung, die nach den Ergebnissen der Analyse ein Molekül Wasser enthält, C₈H₅.CO.NCl.CN + H₂O, das letztgenannte durch Trocknen entziehen läßt, wurde der Chlorkörper im Vakuum über Phosphorpentoxyd verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Gewicht blieb selbst nach dreistündigem Erhitzen bei der Temperatur des Wasserdampfes konstant. Nach dreistündigem Erhitzen im Eisessigdampf war zwar eine Gewichtsabnahme eingetreten, doch machte sich zugleich ein starker Chlorgeruch bemerkbar. Nach abermals drei Stunden unter denselben Bedingungen ließ sich fast dieselbe Gewichtsverringerung und Geruch nach Salzsäure feststellen. Ohne Zersetzung ist also das Wasser nicht zu entfernen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure (50 %) und kaltem Chloroform; von heißem Chloroform wird sie bedeutend leichter aufgenommen, weshalb sich dieses zum Umkrystallisieren gut eignet.

Die Identität der bei 157° schmelzenden Verbindung mit Chlorbenzoyl-harnstoff ließ sich durch einen Vergleich beider Präparate beweisen.

Dazu wurde aus Benzoylchlorid und Harnstoff Benzoylharnstoff dargestellt, und dieser nach Chattaway¹⁾ chloriert. Nach dem Umkrystallisieren eines

¹⁾ loc. cit.

so gewonnenen Produktes aus heißem Eisessig entstand ein bei 148—150° sich zersetzender Chlorkörper, während Chattaway 157° angibt; allerdings fügt er bei, daß der Punkt der »explosionsartigen« Zersetzung sich gemäß der Art des Erhitzens verschiebe. Eine Krystallisation aus Chloroform gab sofort den Zersetzungspunkt zu 157° (korr.). Der Mischschmelzpunkt dieses Chlor-benzoyl-harnstoffs und des aus Benzoylcyanamid erhaltenen Chlorkörpers ergab keine Erniedrigung.

Überführung des Chlor-benzoyl-harnstoffs in die Verbindung $C_8H_6O_2N_2$.

1 g des Chlorkörpers wird in 12 ccm $\frac{1}{1}$ -*n*. Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Masse besteht dabei ähnlich, wie beim Benzoylcyanamid, und wird erst nach einiger Zeit körnig. Hierauf wird filtriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, wobei 0.8 g eines Körpers erhalten werden, welcher bei 141° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und chlorfrei ist. Er ist nahezu rein, denn nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol erhöht sich der Schmelzpunkt der langen, weißen Krystallnadeln nicht.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet:

0.1218 g Sbst.: 0.2646 g CO_2 , 0.0430 g H_2O . — 0.0982 g Sbst.: 15.3 ccm N (25°, 769 mm). — 0.1001 g Sbst.: 0.2263 g CO_2 , 0.0346 g H_2O . — 0.1019 g Sbst.: 15.9 ccm N (25°, 769 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.
Gef. » 59.25, 59.29, » 3.95, 3.72, » 17.50, 17.53.

Die Verbindung ist in viel kochendem Wasser löslich und krystallisiert daraus in langen Nadeln. Sehr leicht wird sie von Äther aufgenommen. Auch in viel kochender Salzsäure (17%) löst sie sich und kommt beim Abkühlen zunächst als milchige Trübung heraus, die an den kalten Wänden des Glases über der Flüssigkeit moosartige Blättchen bildet; bei weiterer Abkühlung klärt sich die Lösung, indem lange, einzelne Krystallnadeln, welche sich zum Teil in Sterne übereinander lagern, erscheinen. Von heißer, konzentrierter Salpetersäure wird sie gleichfalls aufgenommen und läßt sich daraus scheinbar unverändert umkrystallisieren. Erst bei längerem Kochen geht eine Zersetzung vor sich.

Auf Fehlingsche Lösung wirkt die Substanz nicht ein, und ihre alkalische Lösung wird von Wasserstoffsperoxyd (30%) beim kurzen Erwärmen auf 40° nicht angegriffen.

Diese Beobachtungen führten zu der im theoretischen Teil ausgesprochenen Vermutung über die Struktur dieser Verbindung. Sie kann kein wahrer Harnstoff mehr sein, ebensowenig ein Cyanamid-derivat.

Dasselbe Produkt läßt sich mit allen seinen Eigenschaften auch aus dem Chlor-benzoyl-harnstoff Chattaways gewinnen.

Additionsprodukt aus Phenylisocyanat und der Verbindung $C_8H_6O_2N_2$.

1 g der soeben beschriebenen Substanz wird mit 2 Mol. Phenylisocyanat im Röhrchen gut gemischt und im Paraffinbad erwärmt. Bei 70° tritt klare Lösung ein, worauf sofort eine dicke, weiße Abscheidung erfolgt. Bei weiterem Erwärmen wird die Masse wieder flüssiger. Man erhitzt bis 120°, kühlt dann ab und behandelt mit absolutem Äther. Hierbei bleibt ein feinkörniges Rohprodukt in einer Menge von 1.3 g (ber. 1.74 g) zurück, das bei 150° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Umkrystallisieren aus 50 ccm gewöhnlichem Alkohol und Waschen mit Äther beträgt das Gewicht der weißen Krystalle 0.8 g. Der Schmelzpunkt hat sich nicht mehr geändert.

Die Analyse ergab folgende Werte für das Additionsprodukt:

0.1206 g Sbst.: 0.2820 g CO_2 , 0.0435 g H_2O . — 0.1303 g Sbst.: 17.4 ccm N (25°, 777 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 64.01, H 3.94, N 14.98.

Gef. » 63.77, » 4.03, » 15.16.

asymm. Di-(o-nitrobenzoyl)-harnstoff,
 $[C_6H_4(NO_2).CO]_2N.CO.NH_2$.

2.5 g reines Cyanamid werden in etwa 40 ccm Pyridin gelöst, die Flüssigkeit in einer Kältemischung gekühlt, und während der Reaktion die Innentemperatur zwischen 0° und 5° gehalten. Dann werden 10 g o-Nitrobenzoylchlorid (Kahlbaum) in kleinen Portionen, am besten aus einer Tropfflasche, hinzugefügt. Beim Eintropfen bildet sich zunächst ein Additionsprodukt mit dem Pyridin, das man mit einem Glasstab gut verreiben und in Lösung bringen muß, um die Umsetzung mit dem Cyanamid zu ermöglichen. Wenn $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ des Chlorids verbraucht sind, so scheidet sich das Reaktionsprodukt bereits aus. Die letzten Mengen des Chlorids dürfen nicht schneller zugegeben werden, und man muß für besonders gutes Verreiben sorgen. Die Umsetzung ist nach ungefähr einundeinhalber Stunde beendet, und man läßt nun noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren der dicken Masse stehen. Das Reaktionsprodukt hält Pyridin äußerst fest, denn, versetzt man die Reaktionsmasse mit verdünnten Säuren, so entstehen, wie die Bedingungen auch gewählt werden, große Harzklumpen, welche selbst beim Verreiben mit der Säure im Mörser nicht körnig werden. Man entfernt daher zuerst den größten Teil des überschüssigen Pyridins durch Behandlung mit sehr viel Wasser, wobei ein pulveriges, fast weißes Produkt erhalten wird, das man dann zwölf Stunden mit verdünnter Schwefelsäure

schüttelt. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man meist 5 g Rohprodukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 ccm Eisessig 3.7 g eines Produktes liefert, welches einen Schmelzpunkt von 200° (korr.) besitzt. Es tritt dabei Zersetzung zu einer hellgelben, trüben Flüssigkeit ein.

Versuche, größere Mengen des Körpers in einer Reaktion auf diese Art darzustellen, scheiterten.

Da die Mutterlauge der einmal umkrystallisierten Substanz noch starke Pyridinreaktion gibt, so wurde diese noch mehrmals bis zum Verschwinden der letztgenannten umkrystallisiert. Die bei 200° (korr., Z.) schmelzenden Krystalle bestehen aus Stäbchen und rechteckigen Blättchen; von ihnen lagern sich die Blättchen mit der Breitseite zu Bündeln. Sie wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und zur Analyse im Trockenschrank bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1431 g Sbst.: 0.2626 g CO_2 , 0.0391 g H_2O . — 0.1149 g Sbst.: 0.2123 g CO_2 , 0.0326 g H_2O . — 0.1670 g Sbst.: 23.0 ccm N (22° , 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 50.24, H 2.81, N 15.68.

Gef. » 50.05, 50.39, » 3.05, 3.17, » 15.60.

Die Verbindung ist in Methylalkohol äußerst schwer löslich, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Aceton und Pyridin. Zur Reinigung eignet sich am besten Eisessig.

Mit Wasserstoffsuperoxyd findet in alkalischer Lösung bei 40° erst nach längerer Zeit eine Einwirkung statt; erhöht man die Temperatur, so verläuft die Oxydation schneller. 1 g Substanz wird in 5 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge (30 %) gelöst und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 %) zugegeben. Hierbei fällt zunächst ein weißer Körper aus, der den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials besitzt. Beim Erwärmen tritt wieder Lösung ein, und dann beobachtet man abermals eine Fällung. Sobald sich beim weiteren Erwärmen ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht, wird in Eis abgekühlt, wobei 0.5 g eines Körpers mit den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt des *o*-Nitro-benzamids ausfallen. Das hellgelbe Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Filtrieren 0.1 g eines Körpers vom Schmp. 234° (Zersetzung), der, wie die folgende Darstellung und Analyse beweisen, *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff vorstellt.

Darstellung von *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff aus Harnstoff und *o*-Nitro-benzoylchlorid.

3.5 g gepulverter und getrockneter Harnstoff (2 Mol.) werden im Reagensglas mit 5 g *o*-Nitrobenzoylchlorid gut gemischt und in ein

Paraffinbad gebracht, dessen Temperatur man langsam steigert. Man rührt so lange gut durch, bis die Erhärtung der Masse es verhindert. Sind 130—140° Badtemperatur erreicht, so digeriert man so lange, bis alles trocken ist, wozu etwa 1½—2 Stunden nötig sind. Nach dem Erkalten läßt sich die harte, weiße Reaktionsmasse von dem Glase sehr leicht abtrennen. Man pulvert und zerreibt sie noch im Mörtel mit Wasser, läßt damit einige Zeit stehen und filtriert.

Aus zwei in dieser Weise angestellten Versuchen erhält man im Durchschnitt je 7 g Rohprodukt. Es wird aus 40 ccm siedendem Eisessig umkrystallisiert, aus welchem der Harnstoff in schönen, gelben Nadeln in einer Menge von 3—4 g mit einem Schmelzpunkt von 237° (korr., Zersetzung) krystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet.

0.1216 g Sbst.: 0.2037 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 771 mm).

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.89, H 3.37, N 20.14.

Gef. » 45.69, » 3.85, » 20.17.

Die Verbindung ist in der acht- bis zehnfachen Menge siedenden Eisessigs, auch in Essigsäure (50%), löslich und krystallisiert daraus in schönen, flimmernden Blättchen und beiderseits gezackten Stäbchen, die sich zu Büscheln kreuzen. Von absolutem und gewöhnlichem Alkohol wird sie sehr schwer aufgenommen. In Alkalien, auch in konzentrierten, löst sie sich mit hellgelber Farbe und ist daraus durch Säuren fällbar.

o-Aminobenzoyl-harnstoff, C₆H₄(NH₂).CO.NH.CO.NH₂.

2 g *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff werden mit 75 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt, dann mit 25 ccm Wasser und 2 g Natriumchlorid versetzt und nochmals aufgeköcht. Hierauf wird in die siedendheiße Flüssigkeit eine Menge von 20 g Zinkstaub geschüttet, wobei man ein lebhaftes Aufsieden beobachtet. Sobald spontan keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird eine Viertelstunde auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln digeriert, kurz aufgeköcht, siedendheiß filtriert, und der Zinkstaub mit kochendem, gewöhnlichem Alkohol ausgezogen. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem gelben Filtrat gelbe Krystalle ab. Ohne diese zu filtrieren, wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt, die beim Abkühlen und Stehen an der Luft sehr dunkel wird. Beim Erkalten fällt aus dieser Flüssigkeit eine schöne, braune, verfilzte Krystallmasse aus, die noch Zink enthält. Die Krystalle werden aus 5 ccm heißer Essigsäure

(50%) umkrystallisiert, wobei 0.2 g kleine, braune Nadeln erhalten werden, welche völlig aschefrei sind.

Zur Analyse wurde eine Stunde bei 90° getrocknet:

0.1234 g Sbst.: 0.2410 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.0879 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 773 mm).

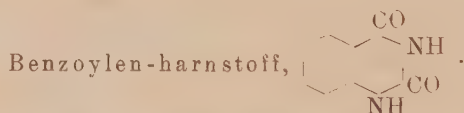
C₈H₉O₂N₃. Ber. C 53.57, H 5.06, N 23.51.

Gef. » 53.26, » 5.34, » 23.51.

Das Amin hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim schnellen Erhitzen im Röhrchen gibt es bei 200° unter Zusammenziehen und Dunkelwerden Ammoniak ab und wandelt sich quantitativ in Benzoylen-harnstoff um, dessen Schmelzpunkt über 350° liegt. Schon bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech, leichter sichtbar im Glühröhrchen, kann man die Bildung des Harnstoffs in herrlich irisierenden Blättchen wahrnehmen, wobei Ammoniak frei wird.

Beim Kochen des Amins mit verdünnten Säuren, auch Essigsäure, löst es sich; in dem Augenblick aber, wo die Lösung vollständig wird, scheidet sich in weißen, voluminösen Krystallen der Benzoylen-harnstoff aus. Bei gewöhnlicher Temperatur wird dagegen das Amin während eines Tages beim Stehen mit verdünnten Säuren nicht verändert.

In Essigsäure (50%) ist es kalt nur halb so löslich als in der Hitze, schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, in dem es blauviolett fluoresciert, fast unlöslich in Methylalkohol, sehr schwer löslich in Benzol; aus allen drei letztgenannten Mitteln kommt es in ganz feinen, irisierenden Nadeln heraus, die eine bräunliche Farbe besitzen.



Benzoylen-harnstoff wird auch erhalten, wenn das rohe, zinkhaltige Reduktionsprodukt einer Darstellung von *o*-Aminobenzoyl-harnstoff mit viel verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad digeriert wird. Es tritt zunächst klare Lösung ein, die jedoch sogleich eine neue, rein weiße Fällung von anderer Krystallgestalt gibt. Nach kurzem Aufkochen wird filtriert und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, aus dem schöne, weiße Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 356° (korr.) herauskommen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet:

0.1207 g Sbst.: 0.2602 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 21.6 ccm N (24°, 772 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.

Gef. » 58.79, » 4.12, » 17.24.

In verdünnten Säuren, auch Essigsäure (50%), ist der Harnstoff in der Hitze löslich und krystallisiert beim Abkühlen in prismatischen Stäbchen aus. In siedendem gewöhnlichem Alkohol ist er noch schwerer als das Amin löslich, und die Lösung fluoresciert nicht. Dagegen fluorescieren seine Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnten Alkalien mit blauvioletter Grundfarbe, die etwas fahler ist als beim Amin. Aus Eisessig kommt er in langgestreckten, sechseckigen, flachen Blättchen heraus, die sich meist zu Rosetten kreuzend zusammenlagern.

Seine äußerst leichte Bildung durch bloßes Erhitzen des *o*-Aminobenzoylharnstoffs wurde bereits bei diesem erwähnt.

120. Felix Ehrlich: Über Tryptophol (β -Indolyl-äthylalkohol), ein neues Gärprodukt der Hefe aus Aminosäuren.

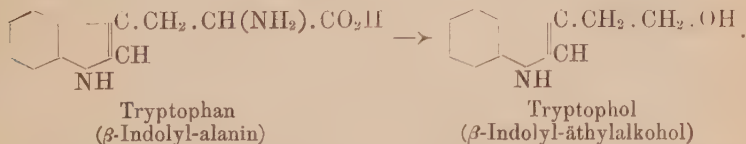
[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. März 1912.)

Von den Gärprodukten der lebenden Hefe, deren Entstehung aus Aminosäuren sich auf Grund der früher¹⁾ aufgestellten Gleichung



voraussetzen ließ, verdienen die Alkohole aus Aminosäuren der aromatischen und heterocyclischen Reihe besondere Beachtung, da es sich hier meist um bisher unbekannte, sehr eigenartige chemische Verbindungen handelt. In dieser Hinsicht reiht sich dem vor einiger Zeit beschriebenen Tyrosol (*p*-Oxyphenyl-äthylalkohol) aus Tyrosin der jetzt neuaufgefundene β -Indolyl-äthylalkohol ebenbürtig an, dem ich wegen seiner analogen Beziehungen zum Tryptophan den Namen »Tryptophol« geben möchte, und dessen Bildung zufolge der nachstehenden Formelbilder ohne weiteres verständlich ist:



Tryptophol entsteht ähnlich wie Tyrosol, wenn man Hefe auf Lösungen von Tryptophan mit dem üblichen Zusatz von Zucker und anorganischen Nährsalzen wachsen läßt, oder wenn man Trypto-

¹⁾ F. Ehrlich, B. 40, 1047 [1907]; 44, 139 [1911].

phan direkt mit viel Zucker und Preßhefe vergärt. Für die präparative Bereitung des neuen Alkohols ist das letztere Verfahren vorzuziehen, da es in kurzer Zeit unter günstigen Bedingungen Ausbeuten bis zu 80% der Theorie an reinem Tryptophol liefert:

5 g Tryptophan (aus Casein) wurden zusammen mit 600 g Zucker (Raffinade) in 6 l Wasser gelöst und die Lösung in einer großen, mit Gärverschluß versehenen Flasche mit 300 g frischer Preßhefe Rasse XII bei Zimmertemperatur vergoren. Nach 3 Tagen ließ sich in der Flüssigkeit kein Zucker mehr nachweisen. Die von der Hefe durch Tonfilter klar abgesaugte Lösung ergab, im Vakuum bei 40–50° verdampft, einen braunen Sirup, den man mit dem mehrfachen Volumen Alkohol verrührte. Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der, mit 200 ccm Wasser aufgenommen und mit 10 g festem Ätznatron versetzt, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit emulsionsartig, und es schied sich ein dunkelgefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen bald zu Krystallschuppen erstarrte und leicht in Äther überging. Nach erschöpfender Extraktion ergaben die gesammelten Ätherauszüge beim Vertreiben des Äthers ein bräunliches, eigentümlich riechendes Öl, das sich beim Reiben in kurzer Zeit in eine eisblumenähnliche Krystallmasse (3.3 g) verwandelte¹⁾. Zur Reinigung wurde das Produkt in ca. $\frac{3}{4}$ l kochendem Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas Kieselgur²⁾ in der Siedehitze von ungelösten öligen Verunreinigungen durch Filtration befreit und das gelbliche Filtrat auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die beim Abkühlen der Lösung entstehende Emulsion geht spontan oder durch Impfen und Reiben nach einiger Zeit in ein Hautwerk glänzender Krystallflitter über. Die vollständige Reinigung von geringen Mengen hartnäckig anhaltenden Öls gelingt, wenn man die so vorbehandelte Substanz in wenig Äther löst, die Lösung mit Tierkohle schüttelt, filtriert, aus dem Filtrat zunächst mit wenig Petroläther bräunlich gefärbte Verunreinigungen niederschlägt und dann die abdekantierte, farblose Flüssigkeit mit Petroläther übersättigt. Aus der stark getrübten Lösung krystallisiert das Tryptophol allmählich in Form von büschelartig angeordneten, weißen, glänzenden Nadelchen und Blättchen, die, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, scharf bei 59° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.1300 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 9.7 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.70.

Gef. » 74.31, » 7.06, » 9.02.

¹⁾ Da Tyrosol aus ätzalkalischer Lösung nicht mit Äther zu extrahieren ist, so bietet das beschriebene Verfahren auch einen einfachen Weg, um Tryptophol neben Tyrosol in Gärprodukten nachzuweisen und daraus zu isolieren.

²⁾ Noch besser gelingt die Reinigung durch Aufkochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle, doch tritt hierbei ein erheblicher Verlust an Substanz infolge Adsorption durch die Kohle ein.

Das Tryptophol löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig; leicht löslich ist es in kaltem Amylalkohol, Benzol und Toluol und in heißem Schwefelkohlenstoff; von Ligroin und Petroläther wird es nur schwer aufgenommen. In kaltem Wasser ist Tryptophol ebenfalls ziemlich schwer löslich, in heißem Wasser beträchtlich leichter. Aus der wäßrigen Lösung, die gegen Indicatoren neutrale Reaktion zeigt, wird der Alkohol durch Zusatz von Ätzalkalien in Form eines farblosen, emulsionsartig verteilten Öls abgeschieden, das beim Abkühlen schnell krystallinisch erstarrt.

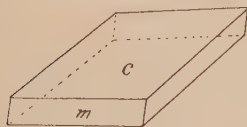
Fügt man zu einer ätherischen Lösung der Verbindung soviel Petroläther, daß die Flüssigkeit gerade noch klar bleibt, und läßt sie dann in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas ganz allmählich verdunsten, so krystallisiert das Tryptophol nach Verlauf von einigen Tagen in zentimetergroßen, prächtig ausgebildeten, wasserklaren, monoklinen Tafeln.

Krystallbestimmungen, die von Hrn. Dr. W. Richarz in dem unter Leitung des Hrn. Geh. Reg.-Rat Hintze stehenden mineralogischen Institute der Universität Breslau freundlichst ausgeführt wurden, ergaben folgendes Resultat:

Krystallsystem: monosymmetrisch. Achsenschiefe: $\beta = 71^{\circ}51'5''$.	
Achsenverhältnis: $a:b = 1.82090:1$	Winkeltabelle:
beobachtete Formen:	$c:m(001):(110) 81^{\circ}17'$
$c(001) 0P, m(110) \infty P$	$m:m(110):(\bar{1}\bar{1}0) 119^{\circ}57'$

Die Krystalle sind glasklar. Tafelförmig nach der Basis. Die Prismenflächen sind oft matt, irisierend, die Basis gibt scharf begrenzte Reflexe. Die Krystalle sind ziemlich weich, biegsam ohne elastische Vollkommenheit. Spaltbar nach der Basis $c(001)$. Nach $m(110)$ wurden Verwachsungen beobachtet von schwalbenschwanzartigem Aussehen.

Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. In Luft tritt durch die Basis eine optische Achse nach vorn geneigt aus, für Rot stärker als für Blau geneigt, so daß im weißen Licht der blaue Hyperbelsaum nach vorn geneigt erscheint. In Cedernholzöl¹⁾ erscheinen beide optische Achsen, die eine von ihnen tritt



nahezu senkrecht zur Basis $c(001)$ aus. Die erste Mittellinie ist nach hinten geneigt und Achse der kleinsten Elastizität. Der optische Charakter ist also positiv. Der scheinbare optische Achsen-

winkel, unter diesen Verhältnissen gemessen, beträgt für

Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
$2H = 56^{\circ}27'$	$2H = 57^{\circ}53'$	$2H = 59^{\circ}1'$

¹⁾ Der Brechungsquotient des Cedernholzöles betrug für

Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
$n = 1.4982$	$n = 1.5001$	$n = 1.5019$

Das reine Tryptophol besitzt einen nur sehr schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack.

Die über den Schmelzpunkt erhitzte Substanz destilliert bei höheren Temperaturen scheinbar unzersetzt. Bei stärkerem Überhitzen oder Verbrennen auf dem Platinblech spaltet sich daraus Indol ab. Auch bei längerem Kochen von Tryptophol in ätzalkalischer Lösung läßt sich schon durch den Geruch die Bildung von Indol nachweisen.

Seinem Charakter als Indol-Derivat entsprechend, gibt Tryptophol eine Reihe für Indol-Verbindungen typischer Reaktionen, aber in ganz charakteristischer Abänderung, die seine Erkennung und seinen exakten Nachweis leicht ermöglichen.

Zum Unterschied von Tryptophan entsteht in wäßrigen Tryptophol-Lösungen mit Bromdampf eine farblose Trübung, die sich bei Zusatz von Bromwasser in weißliche, später grau werdende Flocken zusammenballt. Die Flocken lösen sich leicht in Essigester mit nur schwach gelblicher Farbe.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst ergibt Tryptophol beim Erwärmen Rotfärbung. Mit Glyoxylsäure und konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure tritt eine braune Färbung auf. Mit Millon'schem Reagens schwach erwärmt, färbt sich die Lösung der Substanz erst gelblich und dann gelbbraun und trübt sich beim Abkühlen. Mit Natronlauge versetzte Nitroprussidnatrium-Lösung wird von Tryptophol nicht verändert. Auch die für Indol typische Nitrit-Reaktion verläuft negativ, indem sich nur eine milchige Trübung bildet.

Sehr charakteristisch und besonders von Indol und Skatol scharf unterschieden ist die Reaktion, die Tryptophol mit Dimethylamido-benzaldehyd gibt. Sie erscheint namentlich für den Nachweis dieser Verbindung in Gärprodukten sehr geeignet. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Tryptophols im Reagensglase einige Kryställchen Dimethylamido-benzaldehyd und soviel Äthylalkohol, daß sich der Aldehyd gerade löst, und setzt dann einige Tropfen 25-prozentiger Salzsäure hinzu, so entsteht langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sofort bei Wasserbadwärme eine violettrote Färbung, die noch in Lösungen von 1:10000 deutlich wahrnehmbar ist. Der Farbstoff geht mit blauvioletter Farbe leicht in Amylalkohol über und zeigt in dieser Lösung bei entsprechender Verdünnung ein starkes Absorptionsband im Gelb und ein schwaches im Grün des Spektrums. Die amylalkoholische Lösung des Farbstoffs färbt sich nach längerem Stehen (1—2 Tage) offenbar infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff von oben her rein blau und zeigt in dieser Form eine Verschiebung der Absorptionsstreifen, die

dann ziemlich gleich stark erscheinen, nach dem Rot und Gelb des Spektrums.

Von sonstigen Reaktionen des Tryptophols sei noch erwähnt, daß ein mit der alkoholischen Lösung der Substanz getränkter Fichtenspan beim Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure eine blaue Färbung annimmt, die bei nachträglicher Benetzung mit Wasser noch deutlicher hervortritt.

Von den Verbindungen des Tryptophols möge hier die Beschreibung des Benzoats und Pikrats folgen, da diese den chemischen Charakter der Substanz als Alkohol und gleichzeitig seine basische Natur besonders deutlich erkennen lassen. Beide Verbindungen bilden sich leicht in fast quantitativer Ausbeute.

Tryptophol-benzoat, $C_{10}H_{10}N.O(COC_6H_5)$.

0.6 g Tryptophol wurden in 100 ccm 20-prozentiger Natronlauge suspendiert und das Ganze auf dem Wasserbade unter Schütteln kurze Zeit erwärmt, bis eine ziemlich homogene Emulsion entstanden war. Zu dem abgekühlten Gemisch wurden unter heftigem Schütteln innerhalb von 2 Stunden portionsweise 5 g Benzoylchlorid gegeben. Das Öl verwandelte sich in dieser Zeit allmählich in eine feste, krystallinische Masse, die am nächsten Tage abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wurde. Das vakuumtrockne Rohprodukt (1 g) wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert, aus dem sich das Benzoat in schwach gelblichen, körnigen Prismen und Täfelchen abschied. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, schmolz die Substanz bei 76° .

0.1193 g Sbst.: 0.3373 g CO_2 , 0.0642 g H_2O . — 0.1350 g Sbst.: 6.3 ccm N (19° , 756 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.28.

Gef. » 77.11, » 6.02, » 5.43.

Außer in Wasser, Petroläther und Ligroin zeigte sich das Benzoat in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Tryptophol-pikrat, $C_{10}H_{11}ON, C_6H_5(NO_2)_3.OH$.

0.5 g Tryptophol, in 40 ccm Wasser gelöst, wurde mit einer Lösung von 0.8 g Pikrinsäure in 40 ccm Wasser vermischt. Es fiel sofort ein roter Niederschlag aus, der sich beim Kochen in der Flüssigkeit löste. Beim Abkühlen der Lösung schied sich die Hauptmenge des Pikrats als ein Haufwerk von Nadelchen ab, von denen abfiltriert wurde. Ein Teil der Substanz wurde noch durch Eindampfen des Filtrats gewonnen. Gesamtausbeute 1.2 g. Aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, ließ sich das Pikrat vollkommen rein in Form feiner, ziegelroter Nadelchen erhalten, die, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, im Capillarrohr erhitzt, von 94° an sinterten und bei 96° zu einer blutroten Flüssigkeit schmolzen.

0.1077 g Subst.: 0.1947 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — 0.1262 g Subst.: 15.4 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₆H₁₄O₈N₄. Ber. C 49.23, H 3.59, N 14.36.

Gef. » 49.30, » 3.81, » 14.15.

Auf dem Platinblech über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verpufft das Pikrat unter Feuererscheinung und Ausstoßen eines gelben Rauches, wobei eine sehr schwer verbrennbare Kohle zurückbleibt. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, besonders leicht in Alkohol, Aceton und Essigester. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, dagegen in heißem leicht löslich. Ligroin löst nur in der Hitze geringe Mengen der Substanz. Bemerkenswert ist, daß Wasser und die meisten anderen Lösungsmittel das Pikrat mit intensiv gelber Farbe aufnehmen, während dagegen die Lösung in Benzol und Ligroin ganz farblos erscheint. Aus allen diesen Solvenzien scheidet sich aber beim Verdunsten die Substanz gleichmäßig in roten Nadeln ab.

Nach den gelegentlich der Beschreibung des Tyrosols¹⁾ gemachten Ausführungen ist es leicht erklärlich, daß auch das Tryptophol bei Vergärung des Tryptophans durch die meisten Arten und Rassen von Hefen sich bilden muß, mag es sich nun um eine obergärige, untergärige, Wein- oder Kahlmhefe handeln²⁾, und daß auch unter den Eiweißstoffwechselprodukten aller dieser Hefen neben Fuselöl, Tyrosol usw. Tryptophol zu finden ist, wie durch Versuche im einzelnen nachgewiesen wurde. Daß dementsprechend der neu entdeckte Alkohol auch als Bestandteil mancher Gärprodukte, wie Bier und Wein, in Frage kommt, unterliegt kaum mehr einem Zweifel und soll später noch näher untersucht werden.

Bemerkenswert erscheint noch, daß Kahlmhefen oder ihnen nahestehende Heferassen wie *Willia anomala* Tryptophol aus Tryptophan selbst dann bilden, wenn ihnen als Kohlenstoffnahrung nur Äthylalkohol statt Zucker geboten wird. Ein ähnliches Verhalten dieser Hefen hatte ich bereits früher beim Tyrosin beobachtet³⁾ und möchte hier noch einmal die Aufmerksamkeit auf diese Art Züchtungsverfahren lenken, mit Hilfe dessen die Isolierung mancher empfindlicher Stoffwechselprodukte von Aminosäuren leichter durchzuführen ist, da die Bildung vieler sonst störender Substanzen aus Zucker dabei wegfällt.

¹⁾ F. Ehrlich, B. **44**, 139 [1911].

²⁾ F. Ehrlich und K. A. Jacobsen, B. **44**, 888 [1911].

³⁾ F. Ehrlich, Bio. Z. **36**, 477 [1911].

2 g Tryptophan wurden in 1 l Wasser gelöst, das außerdem als Nährsalze 1 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$ und Spuren von $NaCl$ und Fe_2Cl_6 enthielt. In die durch mehrfaches Kochen sterilisierte, abgekühlte Lösung wurde aus einer sterilen Pipette unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen 25 ccm Äthylalkohol eingetragen und dann Spuren einer Reinkultur von *Willia anomala* Hansen eingepflegt. Die bei Zimmertemperatur aufbewahrte Flüssigkeit trübte sich in wenigen Tagen stark, und die Hefe zeigte dann in der Folgezeit ein sehr gutes Oberflächenwachstum. Nach $1\frac{1}{2}$ Monaten war eine starke Haut gebildet und es machte sich starker Estergeruch bemerkbar. Der Versuch wurde dann abgebrochen und die entstandene Hefe, die zum Teil aus stark braun gefärbten, aber sonst normalen Zellen bestand, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es hatte sich 0.80 g Hefetrockensubstanz mit 0.0472 g Stickstoff gebildet. Das Filtrat von der Hefe wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, nach Verdunsten des Alkohols der erhaltene Sirup stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem Äther ließ sich ein schnell erstarrendes, gelbes Öl gewinnen, das, nach dem obigen Verfahren behandelt, ca. 0.6 g reines Tryptophol vom Schmp. 59° und allen sonst beschriebenen Eigenschaften lieferte.

121. Julius Schmidlin und Robert von Escher: Hexahydro-triphenylmethan und seine Derivate.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenössischen Techn. Hochschule und Privatlaboratorium von Dr. Keller in Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1912.)

Bei direkter Hydrierung des Triphenylmethans nach der Methode von Sabatier und Senderens erhielt M. Godchot¹⁾ das Octadekahydro-triphenylmethan neben Dodekahydro-triphenylmethan.

Wir haben nun das Hexahydro-triphenylmethan (Cyclohexyl-diphenyl-methan) durch Reduktion des von uns²⁾ beschriebenen Hexahydro-triphenylcarbinols dargestellt. Man gewinnt es auch durch Reduktion des seinerzeit von Hell und Schaal³⁾ beim Versuch zur Darstellung von Hexahydro-triphenylcarbinol erhaltenen Cyclohexyliden-diphenyl-methans.

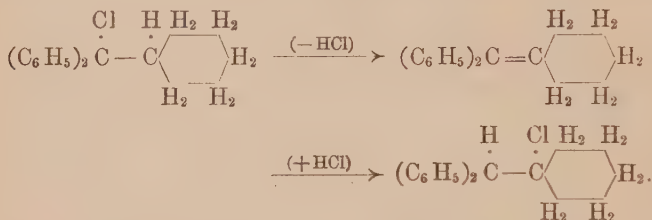
Die Hydroxylgruppe des Hexahydro-triphenylcarbinols zeigt eine große Beweglichkeit, die aber wegen der Nachbarschaft des Cyclohexanrings keine Substitution zuläßt, sondern immer unter Wasserabspaltung zum Cyclohexyliden-diphenyl-methan führt. Chlor-

¹⁾ M. Godchot, Bl. [4] 7, 956 [1910].

²⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

³⁾ Hell und Schaal, B. 40, 4162 [1907].

wasserstoff bildet schon bei gelindesten Einwirkung den ungesättigten Kohlenwasserstoff, ohne daß sich ein Carbinolchlorid isolieren läßt. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff oder direkt auf das Carbinol in der Hitze erhält man durch glatte Addition statt des ganz unbeständigen Carbinolchlorids das isomere [Chlor-cyclohexyl]-diphenyl-methan, dessen Chloratom sehr fest gebunden ist:



Das Hexahydro-triphenylcarbinol färbt sich, wie wir¹⁾ schon früher erwähnt haben, mit konzentrierter Schwefelsäure gelb; aber es lag hier nicht eigentliche »Halochromie« vor, denn das Carbinol wird rasch tiefgreifend verändert.

Aus dieser beobachteten großen Unbeständigkeit des Carbinolchlorids und Carbinolsulfats läßt sich auf die Unbeständigkeit der von Hexahydrotriphenylmethan sich ableitenden Farbstoffe schließen, sowohl an Hand der Carboniumtheorie als auch an Hand der chinoiden Auffassung.

Zelinsky und Gutt²⁾ haben diese Frage zuerst aufgeworfen, indem sie die von ihnen zuerst dargestellte Leukobase des Hexahydro-malachitgrüns mit Bleisuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln behandelten. Es konnte aber kein Farbstoff in irgend greifbarer Menge erhalten werden; es entstanden nur Spuren eines »graulich-blauen« Pulvers. Zelinsky und Gutt glauben, »daß dieses negative Resultat nicht beweise, daß auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der hydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könne.«

Der von Zelinsky und Gutt als Ausgangsmaterial verwendete Hexahydro-benzaldehyd ist sehr schwer zugänglich; wir haben deshalb eine ausgiebigere Methode zur Darstellung des Hexahydro-leukomalachitgrüns ausgearbeitet. Durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gewinnen wir das von uns³⁾ bereits beschriebene [*p*-Dimethylamino-phenyl]-

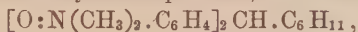
¹⁾ B. 41, 449 [1908].

²⁾ Zelinsky und Gutt, B. 40, 3052 [1907].

³⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

cyclohexyl-carbinol, welches mit Dimethylanilin zum Hexahydro-leukomalachitgrün kondensiert wird.

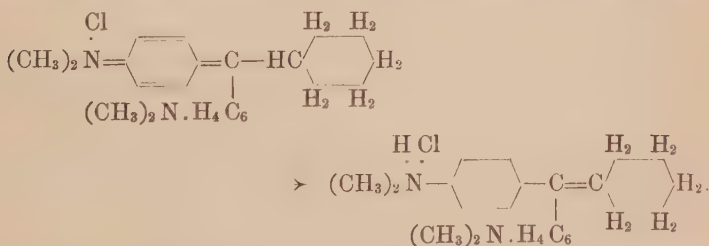
Die Oxydation des Hexahydro-leukomalachitgrüns, mit den verschiedensten Oxydationsmitteln durchgeführt, verläuft nicht glatt, denn wir erhielten bei voller Ausnutzung des zur Farbstoffbildung theoretisch erforderlichen Oxydationsmittels stets den größten Teil der Leukobase unverändert zurück. Die Oxydationsprodukte waren nicht krystallisierbar. Einzig mittels Caroscher Säure erhielten wir ein gut krystallisierendes Oxydationsprodukt, ein Dioxyd,



das dem von Bamberger und Rudolf¹⁾ erhaltenen Dioxyd des Leukomalachitgrüns entspricht, beim Erhitzen ebenfalls Formaldehyd abspaltet, aber zur Farbstoffbildung nicht in näheren Beziehungen steht.

Unter ganz bestimmten Bedingungen erhält man beim Oxydieren der Eisessiglösung der Leukobase des Hexahydro-malachitgrüns mit ganz wenig Bleisuperoxyd oder noch besser mit Ozon eine ziemlich starke Blaufärbung, die nach einiger Zeit wieder, besonders auf Zusatz von Mineralsäuren, verschwindet. Eine Anreicherung des entstandenen blauen Farbstoffs läßt sich nicht erzielen, indem lange bevor die ganze Menge der Leukobase aufgebraucht ist, die Farbe in ein schmutziges, wenig farbkräftiges Braun umschlägt. Die auftretende Blaufärbung zeigt einen schwachen Stich ins Violette; das Absorptionsspektrum ist aber stark verschieden von dem des Krystallvioletts.

Man könnte versucht sein, die Unbeständigkeit des Hexahydro-malachitgrüns auf die leicht erfolgende Umlagerung des chinoiden Farbstoffs in das farblose Cyclohexylden-Derivat zurückzuführen:



Nun gibt aber diese von Wahl und Meyer²⁾ dargestellte Cyclohexylden-Base mit Bleisuperoxyd und Eisessig auch Blaufärbung, die aber viel intensiver und viel beständiger ist als die aus Hexahydro-leukomalachitgrün erhaltene, so daß man diese Cyclohexylden-Base

¹⁾ Bamberger und Rudolf, B. **41**, 3295 [1908].

²⁾ Wahl und Meyer, Bl. [4] **7**, 28 [1910].

nicht als ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des Hexahydro-leukomalachitgrüns annehmen darf.

Wahl und Meyer¹⁾ haben das Cyclohexyliden-[tetramethyldiamino-diphenyl]-methan aus Michlerschem Keton und Cyclohexylmagnesiumbromid in äußerst geringer Ausbeute erhalten. Wir haben den früher bei nur halbstündigem Erwärmen erfolglosen Versuch²⁾ wiederholt und erhielten bei 60-stündigem Erhitzen sehr gute Ausbeuten. Das gleiche Resultat hat inzwischen auch Lemoult³⁾ mitgeteilt, jedoch ohne die wesentliche Bedingung der langen Erhitzungsdauer zu erwähnen.

Lemoult nennt diese Cyclohexyliden-Base eine Leukobase eines Farbstoffs; sie verdient aber diese Bezeichnung ebensowenig wie das Hexahydro-leukomalachitgrün, denn die Farbstoffbildung mittels Eisessig und Bleisuperoxyd ist hier ein komplizierter Prozeß, der nicht zu einer einheitlichen Substanz führt.

Experimenteller Teil.

Hexahydro-triphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_{11}$.

a) Darstellung mittels Jodwasserstoff und Phosphor: 5 g Hexahydro-triphenylcarbinol⁴⁾ werden fein pulverisiert und mit 10 g rotem Phosphor und 125 g Jodwasserstoffsäure (1.96 spez. Gewicht) im Einschlußrohr während sechs Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wird hernach mit Äther aufgenommen. Nach öfterem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser wird sie zur Trockne verdampft. Erst nach zweitägigem Stehen im Exsiccator erstarrt der ölige Rückstand zu einer Krystallmasse, die sich aus heißem Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 56.5° absccheidet. Die Ausbeute an reinem Hexahydrotriphenylmethan beträgt 2.5 g.

b) Darstellung mittels Natrium und Amylalkohol: 1 g Hexahydrotriphenylcarbinol wurde in 30 g Amylalkohol gelöst und mit 5 g Natrium reduziert unter Erwärmen. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser und Salzsäure ausgeschüttelt, der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther aufgenommen. Die getrocknete Petrolätherlösung ergab einen Eindampfrückstand, der nach drei Tagen in Krystallen erstarrte, die, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 56.5° zeigten; die Ausbeute betrug 0.5 g.

Mittels Zink und Eisessig gelingt die Reduktion nicht, man erhält nur Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

¹⁾ Bl. [4] 7, 28 [1910].

²⁾ B. 41, 450 [1908].

³⁾ C. r. 152, 962 [1911]; vergl. auch C. r. 149, 606 [1909]. Busignies, C. r. 149, 348 [1909].

⁴⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

Hexahydro-triphenylmethan ist in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther und Ligroin sehr leicht löslich; etwas weniger leicht löst es sich in Alkohol. Der Kohlenwasserstoff bleibt ebenso wie das reine Triphenylmethan in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen farblos und unlöslich.

0.1214 g Sbst.: 0.4048 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₉H₂₂. Ber. C 91.20, H 8.80.
Gef. » 90.94, 90.88, » 8.90, 8.98.

Diphenyl-cyclohexyliden-methan, (C₆H₅)₂C:C₆H₁₀.

Versuche zur Darstellung von Hexahydro-triphenyl-chlormethan.

1 g Hexahydrotriphenylcarbinol wurde in absolut trockenem Petroläther gelöst und in die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung während zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Petroläthers und Umkrystallisieren erhielt man unverändertes Carbinol vom Schmp. 72°. Wurde derselbe Versuch jedoch unter gelindem Erwärmen wiederholt, so erhielt man Krystalle vom Schmp. 83°, die sich als identisch erwiesen mit dem von Hell und Schaal¹⁾ schon beschriebenen Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

1.2 g Carbinol wurden in trockenem Äther gelöst. In die gekühlte Lösung wurde während zwei Stunden Jodwasserstoff eingeleitet. Nach dem Auswaschen und Trocknen der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Eindunsten im Vakuum ausschließlich Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

Auch beim mehrstündigen Kochen mit Eisessig geht das Carbinol in diesen Kohlenwasserstoff über.

Die Empfindlichkeit des Carbinols beim Erwärmen mit geringen Mengen von Salzsäure und Chloriden geht daraus hervor, daß es nicht gelingt, das Carbinol mittels eines aus Chlorkohlensäureester und Cyclohexyl-magnesiumbromid direkt erhaltenen Hexahydrobenzoesäureesters darzustellen. Trotz sorgfältiger Fraktionierung bleiben dem Hexahydro-benzoesäureester noch geringe Mengen von Chlorkohlensäureester beigemengt, welche bei der Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols sofortige Wasserabspaltung veranlassen, so daß man beim ganz analogen Versuch statt des Carbinols direkt das Diphenyl-cyclohexyliden-methan erhält. Es läßt sich auf diesem Wege am raschesten darstellen.

0.1882 g Sbst.: 0.6316 g CO₂, 0.1372 g H₂O.

C₁₉H₂₀. Ber. C 91.93, H 8.06.
Gef. » 91.52, » 8.09.

Der Kohlenwasserstoff addiert leicht Brom unter gleichzeitiger Bromsubstitution.

¹⁾ B. 40, 4162 [1907].

Diphenyl-chlorcyclohexyl-methan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{Cl}$.

2.3 g Diphenyl-cyclohexyliden-methan wurden in 200 ccm Benzol gelöst, und in die siedende Lösung wurde während zwei Stunden ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Benzollösung hinterließ nach dem Abdampfen Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 118—120° schmolzen.

Bei guter Kühlung wirkt Chlorwasserstoff nicht auf die Lösungen des Carbinols; bei mäßigem Erwärmen entsteht Diphenyl-cyclohexyliden-methan, und bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die siedende Benzollösung erhält man direkt das obige Chlorid vom Schmp. 118—120°. Man erhält es am besten bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure im Einschlußrohr bei 100° auf das Carbinol oder auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Da das Carbinolchlorid nach unseren Erfahrungen sehr unbeständig ist und sofort in das Diphenyl-cyclohexyliden-methan übergeht, so muß das vorliegende Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt des letzteren vom Carbinolchlorid verschieden sein; es entspricht auch durch die große Haftfestigkeit des Chloratoms dem Diphenyl-chlorcyclohexyl-methan.

Das Chlorid bildet farblose, blättrige Krystalle vom Schmp. 118—120° (korr. 120—122°). Es ist in Petroläther und Ligroin schwer löslich; besser löst es sich in warmem Äther; in Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. Das Chlorid spaltet beim längeren Kochen mit Wasser kein Halogen ab.

0.1995 g Sbst.: 0.1094 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$. Ber. Cl 12.50. Gef. Cl 13.32.

Diphenyl-bromcyclohexyl-methan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{Br}$.

2 g fein pulverisiertes Hexahydrotriphenylcarbinol wurden im Einschlußrohr mit 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure während fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Chloroform herausgelöst, die Lösung mit Wasser geschüttelt und stark eingeeengt. Nach dem Übergießen mit Äther schieden sich kleine, farblose, glänzende Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Diphenyl-bromcyclohexyl-methan schmilzt bei 123° (korr. 125°) unter Gasabspaltung. Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Heißer Alkohol löst das Bromid leicht, ebenso Benzol und Chloroform schon in der Kälte.

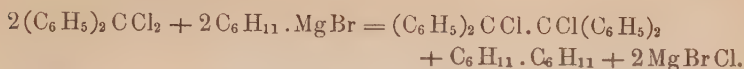
0.1290 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Br}$. Ber. Br 24.32. Gef. Br 24.41.

Wir hofften, durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Benzophenonchlorid das Hexahydro-triphenyl-chlor-methan zu gewinnen:



Wir erhielten statt dessen jedoch *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan¹⁾:



Eine aus 20 g Bromcyclohexan und 4.5 g Magnesium bereitete Lösung von Cyclohexylmagnesiumbromid wurde in 30 g kaltes, mit Äther verdünntes Benzophenonchlorid eingerührt, wobei sofortige Abscheidung von Magnesiumhalogenid erfolgte. Die Lösung ergab 4.5 g reines Dichlor-tetraphenyl-äthan.

Verwendete man die Magnesiumverbindung im Überschuß, so erfolgte die vollständige Entfernung des Chlors aus dem Dichlortetraphenyläthan, und man erhielt ausschließlich Tetraphenyl-äthylen.

0.2019 g Subst.: 0.6956 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.97, H 6.02.

Gef. » 93.94, » 6.36.

Hexahydro-leukomalachitgrün, [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂CH.C₆H₁₁.

6 g *p*-Dimethylaminophenyl-cyclohexyl-carbinol²⁾ werden mit 12 g Dimethylanilin und 18 g Chlorzink in einem Rundkolben innig vermischt und mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr während fünf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der blaugrün gefärbte Kolbeninhalt wird mit Wasser behandelt, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestilliert und der im Mörser zerkleinerte Rückstand mehrmals mit Äther ausgekocht. Die ätherischen Auszüge, welche auch nach dem Behandeln mit Tierkohle noch eine blaugüne Färbung zeigen, scheiden beim Einengen Nadeln ab, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren vollkommen farblos werden. In nicht ganz reinem Zustand färbt sich das Präparat an der Luft schwach blaugrün. Die Ausbeute beträgt 4 g ganz reines, farbloses Produkt.

Die Substanz bildet farblose, seidenglänzende, dünne Nadelchen vom Schmp. 149—150° (korr. 151.5—152.5°), welche sich als identisch mit dem von Zelinsky und Gutt³⁾ aus Hexahydrobenzaldehyd dargestellten Hexahydro-leukomalachitgrün erweisen.

0.1973 g Subst.: 0.5943 g CO₂, 0.1651 g H₂O. — 0.1531 g Subst.: 11.5 ccm N (17.5°, 733 mm).

C₂₃H₃₂N₂. Ber. C 82.14, H 9.52, N 8.33.

Gef. » 82.14, » 9.36, » 8.39.

¹⁾ Schmidlin und v. Escher, B. **43**, 1153 [1910].

²⁾ Schmidlin und v. Escher, B. **41**, 449 [1908].

³⁾ Zelinsky und Gutt, B. **40**, 3052 [1907].

Löst man nur ganz wenig Leukobase in Eisessig und setzt einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so tritt bald eine intensive Blaufärbung ein, die mit überschüssigem Bleisuperoxyd in eine violette und schließlich schmutzig braune Färbung übergeht. Filtriert man vom Superoxyd ab, so erhält man schwach trübe Lösungen, bei welchen die Blaufärbung nach längerer Zeit verschwindet. Noch besser löst man die Leukobase in möglichst wenig Eisessig (einige Tropfen) und leitet über diese Lösung unter Umschwenken lange Zeit Ozon ein, bis das Maximum der Blaufärbung erreicht ist. Beim längeren Einleiten von Ozon färbt sich die Lösung grün und dann hellgelb.

Die blauen Lösungen lassen sich mit Wasser oder Eisessig verdünnen; sie entfärben sich nach einiger Zeit. In anderen Solvenzien als Eisessig läßt sich weder mit Ozon noch mit Bleisuperoxyd die Blaufärbung erhalten.

Es läßt sich stets nur ein kleiner Teil der Leukobase zum blauen Farbstoff oxydieren: [die Oxydation verlief auch bei Verwendung der verschiedensten Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd, Permanganat, Chromsäure nicht glatt und ergab nie ein krystallisierbares Produkt. Die Base konnte auch nicht in ätherischer Lösung mittels Silberoxyd oxydiert werden.

Dioxyd des Hexahydro-leukomalachitgrüns,
 $[O:N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4]_2 CH \cdot C_6H_{11}$.

2.8 g Leukobase wurden mit 11.2 ccm Caroscher Säure, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff auf ein Molekül der Base, und 20 ccm Wasser versetzt. Die Lösung färbte sich nach zwei Tagen schwach rötlichviolett. Sie wurde nach mehrtägigem Stehen mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Dabei fielen schillernde, farblose Krystallschüppchen aus, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wurden. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Substanz bei 162° (korr. 165°) unter Aufschäumen. Die Ausbeute betrug 0.6 g; die ätherische Mutterlauge enthielt viel unveränderte Leukobase.

Das Dioxyd bildet seideglänzende Nadelchen, die beim Erhitzen Formaldehyd abspalten. Mit Bleisuperoxyd und Eisessig färbt sich das Dioxyd wie die Leukobase blau.

Das Dioxyd ist löslich in Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. In Petroläther, Ligroin und Äther ist die Substanz unlöslich, in kaltem Benzol ist sie schwer, in heißem Benzol ziemlich löslich. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol; in heißem Wasser ist sie nur wenig löslich. Am Licht färbt sich der Körper gelb.

Die Substanz wird im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebracht; sie ist ziemlich hygroskopisch.

0.1350 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 718 mm).

C₂₃H₃₂N₂O₂. Ber. C 75.00, H 8.69, N 7.60.

Gef. » 74.91, » 9.12, » 7.91.

Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf das Keton von Michler.

Cyclohexyliden-[tetramethyldiamino-diphenyl]-methan,
C₆H₁₀:C[C₆H₅.N(CH₃)₂]₂.

Diese Base wurde von Wahl und Meyer¹⁾ bereits dargestellt, aber mit sehr geringer Ausbeute. Wir haben den früher bei nur kurzem Erwärmen erfolglosen Versuch²⁾ unter Anwendung von 60-stündiger Erhitzungsdauer wiederholt und erhielten dabei vorzügliche Ausbeuten.

60 g Bromcyclohexan werden in die Magnesiumverbindung verwandelt, und in deren ätherische Lösung werden 65 g fein pulverisiertes Tetramethyldiamino-benzophenon eingetragen. Nach 60-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abtrennen der Ätherschicht die salzsaure Lösung mit Ammoniak gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde mit heißem Alkohol extrahiert; die Cyclohexyliden-Base scheidet sich beim Abkühlen der Lösungen zuerst ab, das unveränderte Keton bleibt gelöst. Die Ausbeute an Cyclohexyliden-Base betrug 45 g. Aus Alkohol krystallisiert, erhält man den konstanten Schmp. 147—148° (korr. 149—150°); Wahl und Meyer geben 145° an.

8.9 g Cyclohexyliden-Base wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 7.6 g Bleisuperoxyd oxydiert. Die tiefblaue Lösung wurde unter Zugabe von Eis mit Ammoniak gefällt; der getrocknete, olivgrüne Niederschlag wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Durch Wiederholung dieser Operation gelang die Entfernung des beträchtlichen Aschegehaltes. Die Farbbase scheint nicht einheitlich zu sein, sie konnte nicht krystallisiert erhalten werden; die schwerst löslichen Anteile zeigen das doppelte bis dreifache Molekulargewicht der Ausgangsbasis. In 60-prozentiger Essigsäurelösung unter Zusatz von Natriumacetat erfordert 1 Mol.-Gew. Base zur Erreichung des Maximums der Farbintensität 5 Atomgew. Brom; in Eisessiglösung wird das Intensitätsmaximum schon mit 2 Atomgew. Brom erreicht, bei Zusatz von 4 Atomgew. Brom wird die Eisessiglösung farblos. Diese

¹⁾ Bl. [4] 7, 28 [1910].

²⁾ B. 41, 450 [1908].

Entfärbung wird durch den Bromwasserstoff bewirkt, denn beim Verdünnen mit Wasser tritt wieder starke Färbung auf.

Wir haben auch versucht, in die saure Farbstoffreihe des hexahydrierten Benzaurins vorzudringen, und stellten zu diesem Zwecke das *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol dar. Diese Substanz ließ sich jedoch nicht glatt mit Phenol kondensieren, weshalb wir besonders in Anbetracht der geringen Ausbeuten keine eingehenderen Versuche mehr vornahmen.

p-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$.

24 g Bromcyclohexan wurden mit 4.8 g Magnesium, absolutem Äther und etwas Jod in Reaktion gebracht. In die filtrierte Lösung wurden 18 g Anisaldehyd eingetropft. Unter lebhafter Reaktion schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich nach längerem Kochen wieder löste. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure schieden sich aus der ätherischen Lösung beim Einengen Krystalle ab, die mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden.

Das Carbinol bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 90° (korr. 92°). Es ist in kaltem Petroläther schwer, in warmem mäßig löslich. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich.

0.1093 g Sbst.: 0.4766 g CO_2 , 0.1345 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 76.36, H 9.09.

Gef. » 76.60, » 8.88.

Bei der Darstellung des Carbinols erhielten wir ein in großen, rötlichen Prismen krystallisierendes Nebenprodukt vom Schmp. 165° und von der Zusammensetzung: $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_3$.

p-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinolchlorid,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$.

0.1 g *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Nach kurzem Schütteln mit Wasser und Abdampfen des Äthers erhielt man Krystalle vom Schmp. 103° . Dasselbe Chlorid wurde in größerer Menge bei der Darstellung des Carbinols zufällig erhalten, als die ätherische Lösung mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt wurde.

Das Carbinolchlorid schmilzt bei 103° (korr. 104°). Es ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol, leichter löslich in Äther und Benzol.

0.2770 g Subst.: 0.1586 g AgCl.

$C_{14}H_{19}ClO$. Ber. Cl 14.8. Gef. Cl 14.26.

Das bei 103° schmelzende Carbinolchlorid wurde fein pulverisiert und während vier Stunden mit Wasser gekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Substanz bei 90° und war identisch mit *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol.

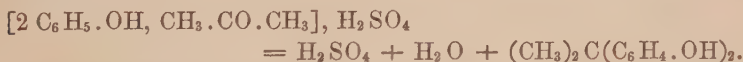
122. Julius Schmidlin und Rudolf Lang: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufen. II.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir mittels der thermischen Analyse die Existenz von organischen Molekülverbindungen nachgewiesen, die sich als Vorstufen von Kondensationsreaktionen zu erkennen gaben; die Molekülverbindung und das Kondensationsprodukt zeigten stöchiometrische Übereinstimmung.

Die Molekülverbindung Phenol-Aceton enthält die beiden Komponenten genau in demselben Verhältnis 2 Phenol : 1 Aceton, wie es das Kondensationsprodukt aufweist, das man durch Zusatz von Schwefelsäure zur Molekülverbindung erhält. Man muß selbstverständlich hier annehmen, daß beim Zusatz von Schwefelsäure noch eine weitere, bisher nicht faßbare, sehr labile Reaktionsstufe, eine Molekülverbindung von Phenol-Aceton mit Schwefelsäure auftritt, die momentan in Schwefelsäure, Wasser und Bis-*p*-oxyphenyl-propan zerfällt:



Derartige Beziehungen zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt lassen sich nur bei sehr leicht kondensierbaren Systemen nachweisen, in anderen Fällen treten wahrscheinlich entweder binäre Verbindungen der einen organischen Komponente mit dem Kondensationsmittel oder ternäre Verbindungen beider organischen Komponenten mit dem Kondensationsmittel als nicht isolierbare Reaktionsstufen auf.

Eine ganze Gruppe von synthetischen Reaktionen zeigt durchwegs stöchiometrische Übereinstimmung zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt.

¹⁾ Schmidlin und Lang, B. 43, 2806 [1910].

Die Baeyerschen Aldehyd-Kondensationen verlaufen bei verschiedenen aromatischen Aldehyden und Phenolen oder Kohlenwasserstoffen durchaus nicht nach einem einheitlichen Schema, zum Beispiel: $R \cdot \text{CHO} + 2 R' \text{H} = R \cdot \text{CH} R_2' + \text{H}_2\text{O}$, sondern ein jedes Paar kondensationsfähiger Komponenten verhält sich bei der Kondensation mit Schwefelsäure ganz individuell. Diese Verschiedenheit tritt nun auch bei den entsprechenden Molekülverbindungen deutlich zutage.

Benzaldehyd und Benzol lassen sich nicht zum Triphenylmethan kondensieren, sondern erst der Eintritt der Nitrogruppe¹⁾ ermöglicht eine glatte Kondensation; wir fanden dementsprechend auch nur eine einzige, durch ein gut ausgebildetes Maximum gekennzeichnete Molekülverbindung, die, wie das Kondensationsprodukt *m*-Nitro-triphenylmethan, das Verhältnis 1 *m*-Nitro-benzaldehyd : 2 Benzol (Fig. I) aufweist.

Die analoge Reaktion zwischen *m*-Nitro-benzaldehyd und Phenol tritt dagegen nicht ein, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß sich beim System *m*-Nitrobenzaldehyd-Phenol die beiden Kurvenäste in einem einzigen Eutektikum schneiden (Fig. I) und demnach gar keine Molekülverbindung auftritt. Das von Varda und Zenoni²⁾ erhaltene amorphe Kondensationsprodukt vom Schmp. 60° kann unmöglich *m*-Nitro-*p'**p''*-dioxy-triphenylmethan sein.

Eine starke Abweichung vom obigen allgemeinen Reaktionsschema: 1 Aldehyd + 2 Kohlenwasserstoff (Phenol) — H_2O zeigt besonders das System *p*-Oxy-benzaldehyd-Phenol. Anstatt des erwarteten Leukanrins erhielten Liebermann und Schwarzer³⁾ und auch Zulkowsky⁴⁾ einen anderen Leukofarbstoff, der nach dem ursprünglichen, von Baeyer für aromatische Aldehyde aufgestellten allgemeinen Schema: 2 Aldehyd + 2 Phenol — H_2O entstanden war.

Die Molekülverbindung stimmt damit vollkommen überein, indem sie das Verhältnis 1 : 1 bzw. 2 Oxybenzaldehyd : 2 Phenol aufweist (Fig. IV).

In dieser feinen Nuancierung der Molekularaffinität, welche durch die verschiedene Verteilung der Valenz im Innern des Moleküls bedingt sein muß, hat man wohl den Grund zu suchen, warum die Kondensation bei diesen analogen Körpern ganz verschiedene Bahnen einschlagen kann. Der Eintritt einer bestimmten Gruppe in den Benzaldehyd verschiebt also zunächst die Valenzverteilung im Innern des Moleküls und erreicht dadurch eine Abschwächung oder

¹⁾ Tschacher, B. **21**, 188 [1888].

²⁾ Varda und Zenoni, G. **21**, 175 [1891].

³⁾ Liebermann und Schwarzer, B. **11**, 1437 [1878].

⁴⁾ Zulkowsky, M. **5**, 115 [1884].

eine Verstärkung der Restvalenzen des Moleküls, welche zur Bildung von Molekülverbindungen dienen. Daraus läßt sich dann wiederum eine verschiedene Reaktionsfähigkeit bei Kondensationen ableiten.

Wir haben auch einige Benzhydrol-Kondensationen untersucht, bei denen nicht Schwefelsäure, sondern andere Kondensationsmittel verwendet werden. Die Schwefelsäure wirkt hier wahrscheinlich deswegen ungünstig, weil sie durch Carbinolsalz-Bildung mit dem Benzhydrol auf die von uns nachgewiesenen Molekülverbindungen zersetzend einwirken würde.

Der Hemilianschen ¹⁾ Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol mittels Phosphorpentachlorid entspricht als Vorstufe eine einzige Molekülverbindung, die das dem Kondensationsprodukt entsprechende Verhältnis 1 Benzhydrol : 1 Benzol aufweist (Fig. II).

Das System Benzhydrol-Phenol zeigt zum Unterschied gegen die übrigen, hier untersuchten Systeme zwei Maxima, die den Molekülverbindungen im Verhältnis 1:1 und 1:2 entsprechen (Fig. III). Das von Bistrzycki ²⁾ mittels Zinntetrachlorid erhaltene Kondensationsprodukt *p*-Oxy-triphenylmethan weist das Molekülverhältnis 1:1 auf.

Auch das Schmelzdiagramm von Tetramethyldiamino-benzhydrol-Benzol zeigt die Existenz einer einzigen Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 an (Fig. IV), übereinstimmend mit dem als Kondensationsprodukt zu erwartenden Leukomalachitgrün.

Wir haben noch die Molekülverbindungen der Oxalsäure mit Phenol und Kresol mit den mittels Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel erhaltenen Oxalsäurephenylestern verglichen und haben hier allerdings keine stöchiometrische Übereinstimmung gefunden. Die Molekülverbindungen weisen das Verhältnis 1:1 auf; die Ester zeigen das Verhältnis 1 Oxalsäure : 2 Phenol. Diese Nichtübereinstimmung läßt sich hier durch die viel geringere Kondensationsfähigkeit erklären. Diese Molekülverbindungen bilden hier nicht direkte Vorstufen zur Esterbildung, sondern es sind wahrscheinlich nicht faßbare, binäre oder ternäre Molekülverbindungen mit dem Phosphoroxychlorid anzunehmen.

Die Molekülverbindungen der Oxalsäure mit Phenol und Kresol wurden bisher irrthümlicherweise als saure Orthooxalsäureester aufgefaßt. Staub und Smith ³⁾ gaben der Verbindung Phenol-Oxalsäure folgende Konstitutionsformel:



¹⁾ Hemilian, B. 7, 1204 [1874].

²⁾ Bistrzycki, B. 35, 3137 [1902], Fußnote.

³⁾ Claparède und Smith, Soc. 63, 358 [1883]; Staub und Smith, B. 17, 1740 [1884].

Analoge Zusammensetzung sollte auch der vermeintliche Ester¹⁾ aus *m*-Kresol und Oxalsäure besitzen. Beide Verbindungen, sowohl mit Phenol als Kresol, besitzen aber nicht das angegebene Verhältnis 1:2, sondern nach unseren Untersuchungen das Verhältnis 1:1. Alle diese Molekülverbindungen sind charakterisiert durch einen unbestimmbaren Schmelzpunkt; sie werden durch Wasser sofort zerlegt und zerfallen auch beim Behandeln mit Benzol in das in Benzol lösliche Phenol und die unlösliche Oxalsäure.

Eine Reihe von Systemen, welche sämtlich Dimethylanilin als Komponente enthalten, tragen alle das gemeinsame Merkmal, daß sie trotz großer Kondensationsfähigkeit bei der Untersuchung des Schmelzdiagrammes gar keine Molekülverbindungen ergeben. Die Kurvenäste schneiden sich alle in einem einzigen Eutektikum. Das ist der Fall bei Benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. II), bei Tetramethyldiamino-benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. V) und bei *p*-Oxybenzaldehyd-Dimethylanilin (Fig. IV). Das Fehlen jeglicher Molekülverbindung bei diesen Systemen deutet darauf hin, daß hier die Reaktionen anders verlaufen und entweder zunächst binäre Verbindungen der einen Komponente, zum Beispiel Dimethylanilin mit dem Kondensationsmittel (ZnCl_2), in Frage kommen, oder daß die Reaktion erst durch das Zustandekommen einer ternären Molekülverbindung aus den beiden organischen Komponenten und dem Kondensationsmittel eingeleitet wird, ähnlich wie das bei der Friedel und Craftsschen Reaktion der Fall ist.

Theorie der Friedel und Craftsschen Reaktion.

Die theoretische Erklärung dieser Reaktion, die von den meisten Lehrbüchern gegeben wird, stützt sich auf Hypothesen, die niemals bewiesen wurden und die nach dem heutigen Stande der Forschung ganz unhaltbar geworden sind. Es ist auch absolut unmöglich, alle als Friedel und Craftssche bezeichneten Reaktionen mit einer einzigen Theorie zu erklären, da die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids eine total verschiedene sein kann, je nachdem das Aluminiumchlorid als Katalysator wirkt oder nicht.

Völlige Klarheit besitzen wir nur über eine Gruppe derartiger Reaktionen, die von Perrier²⁾ näher untersucht worden ist. Säurechloride, zum Beispiel Benzoylchlorid, liefern krystallisierte Molekülverbindungen vom Typus $\text{R.COCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Diese Verbindungen

¹⁾ Franz. Patent 403863 [1909].

²⁾ Perrier, C. r. **116**, 1300 [1893]; Thèses Fac. Sciences Paris [1896], pag. 21; B. **33**, 815 [1900].

reagieren in zweiter Phase mit Benzol, und es entsteht dann nach der Gleichung:



eine stabile Molekülverbindung von Aluminiumchlorid mit Benzophenon, die das Aluminiumchlorid in nicht mehr genügend reaktionsfähigem Zustand enthält. Das Aluminiumchlorid wirkt also hier nicht als Katalysator, sondern in molekularen Mengen.

Auch bei einigen anderen Friedel und Craftsschen Synthesen tritt das Aluminiumchlorid nicht als Katalysator, sondern in molekularen Mengen in die Reaktion ein. Das ist überall da der Fall, wo die Synthese zu Endprodukten führt, die, wie zum Beispiel das Triphenyl-carbinolchlorid mit Aluminiumchlorid stabile Molekülverbindungen bilden, die das Aluminiumchlorid in nicht mehr reaktionsfähigem Zustand fixieren.

Sieht man aber von all diesen erwähnten Fällen ab, so bleibt eine Gruppe von Aluminiumchlorid-Synthesen übrig, die man als das Gebiet der Friedel und Craftsschen Reaktionen im engeren Sinne bezeichnen könnte, und wo das Aluminiumchlorid als Katalysator beliebige Mengen Halogenalkyl und Benzol zu kondensieren vermag, also katalytisch wirkt. Friedel und Crafts¹⁾ hatten schon versucht, eine Erklärung für diese Gruppe von Reaktionen zu geben, durch Annahme einer den Zinkalkylen analogen Valenzverbindung: $AlCl_2.C_6H_5$, die aber niemals isoliert werden konnte.

Die Rolle von Zwischenprodukten bei den Aluminiumchlorid-Synthesen sollten dagegen nach Gustavson²⁾ Molekülverbindungen vom Typus AlX_3, C_6H_6 übernehmen. Diese »Verbindungen«, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension von Aluminiumchlorid in Benzol erhalten, bilden orangefarbige, dickflüssige Öle. Die einzige krystallisierte Verbindung, die Gustavson³⁾ erhalten hat, entspricht nicht dem obigen Typus, sondern sie enthält noch ein Molekül Salzsäure und entspricht der Formel:



Den endgültigen Beweis dafür, daß die von Gustavson angenommenen Molekülverbindungen zwischen Aluminiumchlorid und

¹⁾ Friedel und Crafts, B. **22** Ref., 98 [1889].

²⁾ Gustavson, B. **11**, 2151 [1878]; J. pr. [2] **68**, 209 [1903]; *Ж.* **40**, 1247; C. **1909**, I, 492; B. **16** Ref., 784 [1883]; B. **13** Ref., 157 [1880]; *Ж.* **1**, 443 [1899]; B. **23** Ref., 767 [1890].

³⁾ Gustavson, C. r. **140**, 940 [1905]; C. **1905**, I, 1379; Bull. de l'Acad. St. Petersburg [5] **22**, 57 [1905]; J. pr. [2] **72**, 57 [1905].

Kohlenwasserstoffen nicht existieren, hat 1909 Menshutkin¹⁾ erbracht. Die thermische Analyse zeigte, daß weder Aluminiumchlorid noch Aluminiumbromid mit Benzol, Toluol und Xylol irgendwelche Verbindungen bilden können.

Binäre Verbindungen zwischen Aluminiumchlorid und Kohlenwasserstoffen fallen demnach ganz außer Betracht, aber auch die denkbaren binären Verbindungen zwischen Aluminiumchlorid und Halogenalkylen, die Steele²⁾ angenommen hat, sind noch nicht isoliert worden.

Es blieb noch als dritte Möglichkeit die Annahme binärer Verbindungen zwischen Benzol und Halogenalkylen. Guye und Wrocynski³⁾ haben bereits für das System Benzol-Chloroform nachgewiesen, daß eine Molekülverbindung hier nicht existiert. Wir haben die in einem zur Beobachtung günstigeren Temperaturintervall liegende Schmelzkurve des Systems Bromoform-Benzol aufgenommen, die ebenfalls nur ein einziges Eutektikum zeigt (Fig. VI). Bei einer anderen sehr gut verlaufenden Aluminiumchlorid-Synthese mit *o*-Nitro-benzylchlorid und Benzol schneiden sich die beiden Kurvenäste ebenfalls in einem einzigen Eutektikum (Fig. VI), und es ergibt sich keine Andeutung für die Existenz einer Molekülverbindung.

Da somit durch diese Feststellung sämtliche möglichen Kombinationen von binären Molekülverbindungen ausgeschlossen werden, so bleibt als einzige Möglichkeit die schon von Menshutkin⁴⁾ und Boeseken⁵⁾ gemachte Annahme übrig, daß alle drei Komponenten unter Bildung ternärer Molekülverbindungen zusammentreten müssen. Diese ternären Verbindungen scheinen bei tiefen Temperaturen noch ziemlich stabil zu sein; man kann beispielsweise in Gemengen von Benzol oder Toluol und Halogenalkylen bei tiefen Temperaturen ziemlich viel Aluminiumchlorid auflösen, ohne daß beträchtliche Chlorwasserstoff-Abspaltung eintritt. Derartige kalt filtrierte Lösungen, beispielsweise von Aluminiumchlorid in Toluol und *o*-Nitro-benzylchlorid, entwickeln dann beim Erwärmen äußerst lebhaft Chlorwasserstoff und nehmen dabei nach der Abspaltung des Halogenwasserstoffs sehr stark vertiefte Färbungen an.

¹⁾ Menshutkin, *Ж.* **41**, 1089 [1909]; *C.* **1910**, I, 167.

²⁾ Steele, *Soc.* **83**, 1470 [1903]; *C.* **1904**, I, 98; *P. Ch. S.* **19**, 209 [1904].

³⁾ Guye und Wrocynski, *Journ. chim. phys.* **8**, 201 [1910].

⁴⁾ Menshutkin, *Ж.* **41**, 1089 [1909]; *C.* **1910**, I, 167.

⁵⁾ Boeseken und Prins, *Abh. Akad. d. Wiss. Amsterdam* **19**, 776 [1911]; *C.* **1911**, I, 466; *R.* **30**, 148 [1911].

Die Existenz derartiger ternärer Verbindungen scheint auch aus den Beobachtungen von Walker¹⁾ hervorzugehen, indem beim Zugesetzen von etwas Benzol oder Toluol zu einer Lösung von Aluminiumchlorid in Äthylbromid eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt.

Experimenteller Teil.

1. System *m*-Nitrobenzaldehyd-Benzol.

Molekülverbindung: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, $2 \text{C}_6\text{H}_6$.

Die Schmelzkurve bildet drei verschiedene Kurvenäste mit nur einem vollständig ausgeprägten Eutektikum. Die Verlängerung des mittleren Kurvenastes über den oberen Kurvenast hinaus läßt mit aller Deutlichkeit erkennen, daß die Kurve zu einem Maximum ansteigt, das einem Prozentgehalt von 50% Benzol entspricht. Für das Molekülverhältnis 1 *m*-Nitrobenzaldehyd : 2 Benzol berechnet sich der Gehalt an Benzol zu 50.8%.

m-Nitrobenzaldehyd kondensiert sich mit Benzol unter dem Einfluß von Schwefelsäure bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden zu *m*-Nitrotriphenylmethan. Die Ausbeute ist nach Tschacher²⁾ quantitativ. Das Kondensationsprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung der Molekülverbindung.

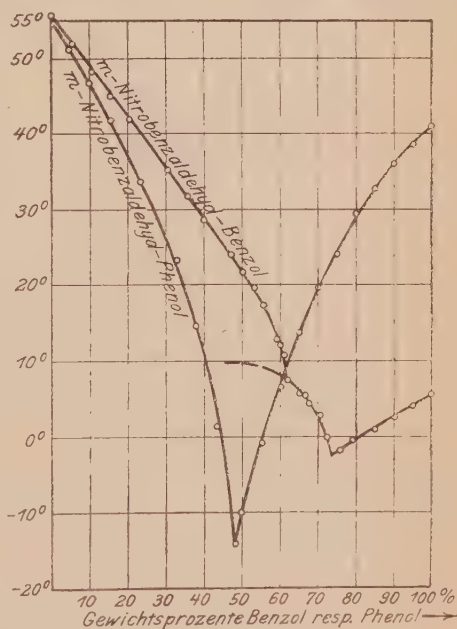


Fig. I.

2. System *m*-Nitrobenzaldehyd-Phenol (Fig. I).

Das Schmelzdiagramm zeigt ein einziges Eutektikum und der stetige Verlauf der beiden Kurvenäste schließt die Existenzmöglichkeit einer Molekülverbindung aus. Dementsprechend zeigt das System keine Kondensationsfähigkeit.

¹⁾ Walker, Soc. **84**, 1082 [1904]; C. **1904**, II, 975.

²⁾ Tschacher, B. **21**, 188 [1888].

Das von Varda und Zenoni mit Schwefelsäure erhaltene amorphe Pulver, das schon bei 60° schmilzt, kann unmöglich das erwartete *m*-Nitro-*p'*,*p''*-dioxy-triphenylmethan sein.

3. System *p*-Oxybenzaldehyd-Phenol.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH).CHO, C_6H_5.OH$.

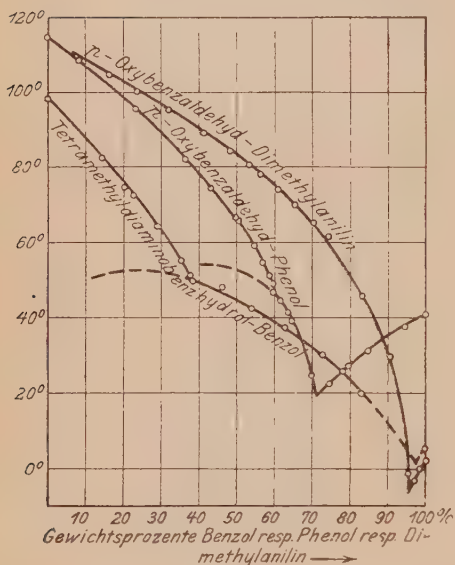


Fig. IV.

und auch nach Zulkowsky²⁾ durch Kondensation nach dem Schema: 2 Aldehyd + 2 Phenol $\rightarrow H_2O$, er entspricht also sehr gut dem Verhältnis der Molekülverbindung, das 1:1 gefunden wurde.

4. System Benzhydrol-Benzol.

Molekülverbindung: $(C_6H_5)_2CH.OH, C_6H_6$.

Das Benzhydrol wurde durch Reduktion von Benzophenon mit Zink in alkalischer Lösung nach Zagumenny³⁾ dargestellt.

Das Kurvenbild ergibt bei 30% Benzolgehalt ein Maximum. Für die Molekülverbindung aus 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Benzhydrol berechnen sich 29.7% Benzol.

¹⁾ Liebermann und Schwarzer, B. 11, 1437 [1878].

²⁾ Zulkowsky, M. 5, 115 [1884].

³⁾ Zagumenny, A. 184, 174 [1876].

Beim Kochen mit Phosphorpentoxyd kondensieren sich Benzhydrol mit Benzol zum Triphenylmethan¹⁾. Es zeigt sich hier Übereinstimmung mit der

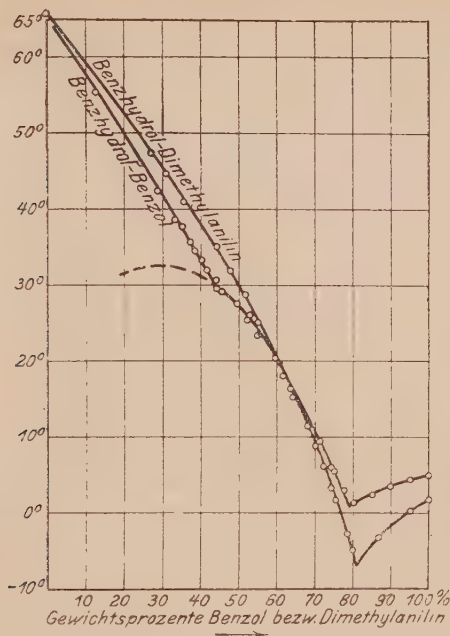


Fig. II.

Molekülverbindung; entsprechend der starken Dissoziation der letzteren ist aber die Ausbeute gering und wird erst durch Erhitzen im Rohr auf 50% gesteigert.

5. System Benzhydrol-Phenol.

Molekülverbindungen: $(C_6H_5)_2CH.OH$, $C_6H_5.OH$
und $(C_6H_5)_2CH.OH$, $2C_6H_5.OH$.

Das Schmelzdiagramm weist zwei vollständig ausgebildete und ein verdecktes Eutektikum auf; dementsprechend entstehen zwei Maxima, das eine, vollständig ausgebildete, mit einem Prozentgehalt von 50% Phenol und dem Schmp. 59,5°, das andere, in der Verlängerung des verdeckten Kurvenastes liegende, mit 34% Phenol und dem Schmp. 43°. Für die erstere Verbindung berechnen sich, dem

¹⁾ Hemilian, B. **7**, 1204 [1874].

Verhältnis 1 Benzhydrol : 2 Phenol entsprechend, 50.8 % Phenol, für die letztere, dem Verhältnis 1 : 1 zufolge, 33.8 % Phenol.

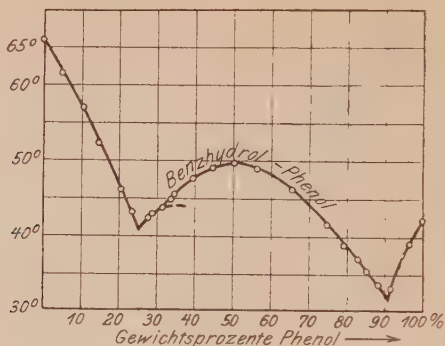


Fig. III.

Bistrzycki¹⁾ erhielt *p*-Oxy-triphenylmethan durch Kondensation von Benzhydrol in Benzollösung mittels Zinntetrachlorid. Das stöchiometrische Verhältnis entspricht auch hier der einen dieser Molekülverbindungen.

6. System Tetramethyldiamino-benzhydrol-Benzol (Fig. IV).

Molekülverbindung: $[(CH_3)_2N.(C_6H_4)]_2CH.OH, C_6H_6$.

Das Hydrol wurde nach Möhlau und Klopfer²⁾ durch Reduktion des Michlerschen Ketons mit Amylalkohol und Natrium erhalten. Das Schmelzdiagramm zeigt die Existenz einer einzigen Molekülverbindung an, die ungefähr 20—25 % Benzol enthält. Für das Verhältnis: 1 Tetramethyldiamino-benzhydrol : 1 Benzol berechnen sich 22.4 % Benzol. Diese Molekülverbindung entspricht dem als Kondensationsprodukt zu erwartenden Leukomalachitgrün.

7. System Oxalsäure-Phenol.

Molekülverbindung: $C_2O_4H_2, C_6H_5.OH$.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes ist hier vereitelt durch die geringe Löslichkeit der Oxalsäure in Phenol und durch die große Zersetzlichkeit der Oxalsäure, die das Erhitzen über 100° hinaus nicht verträgt. Wegen dieser geringen Löslichkeit von Oxalsäure in Phenol läßt sich die Molekülverbindung nur so erhalten, daß man ein Gemisch von Oxalsäure und Phenol aus Eisessig umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle entsprechen aber keinem Ester, wie Staub

¹⁾ Bistrzycki, B. **35**, 3237 [1902], Fußnote.

²⁾ Möhlau und Klopfer, B. **32**, 2148 [1899].

und Smith¹⁾ angenommen haben; die erhaltene Molekülverbindung besitzt auch nicht die Zusammensetzung 1 Oxalsäure : 2 Phenol. sondern die Titration mit Normallauge ergab das Molekülverhältnis 1 Oxalsäure : 1 Phenol.

5.5357 g Subst. wurden auf 250 ccm Wasser gelöst, davon je 25 ccm titriert mit symmetrischem Trinitrobenzol als Indicator²⁾.

Für das Mol.-Verhältnis 1 Oxalsäure : 1 Phenol ber. 90.5 ccm Normallauge.

» „ „ 1 „ : 2 „ „ 79.65 „ „

Durch Titration der Mol.-Verbindung gef. 95.6, 95.6, 95.5, 95.6 ccm Normallauge.

Das von Nencki³⁾ durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° erhaltene Kondensationsprodukt enthält neben etwas Aurin den neutralen Ester der Oxalsäure, der in kalter Natronlauge sich nicht sofort, sondern erst beim längeren Schütteln auflöst. Beim Ansäuern erfolgt keine Fällung.

0.0536 g Subst.: 0.1376 g CO₂, 0.0206 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.41, H 4.09.

Gef. » 70.01, » 4.30.

Das Kondensationsprodukt entspricht somit dem neutralen Phenol-ester der Oxalsäure und zeigt keine Übereinstimmung mit der Molekülverbindung.

8. System Oxalsäure-*m*-Kresol.

Molekülverbindung: C₂O₄H₂, C₆H₄(CH₃)(OH).

Diese Verbindung wurde ebenfalls irrtümlich als Ester des *m*-Kresols aufgefaßt⁴⁾.

In 62 g *m*-Kresol wurden allmählich 3.1 g wasserfreie Oxalsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Die heiß filtrierte Lösung schied Krystalle ab, welche auf Ton gepreßt und kurze Zeit im Vakuum aufbewahrt wurden.

Mit wenig Wasser schmilzt die Verbindung sofort zusammen unter Zerfall in die Komponenten.

6.2879 g Subst. wurden mit 50 ccm kaltem Wasser geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Die erhaltene Lösung wurde hernach dreimal mit Benzol angeschüttelt. Die wäßrige Lösung ergab nach dem Eindunsten 2.7650 g Oxalsäure = 43.97%. Die Benzollösung hinterließ nach dem Verdunsten 3.3709 g *m*-Kresol = 53.6%. Berechnet für die Molekülverbindung: 1 Oxalsäure : 1 Kresol 45.4% Oxalsäure und 54.6% *m*-Kresol.

¹⁾ Staub und Smith, B. **17**, 1740 [1884].

²⁾ Bader, Fr. **31**, 58 [1892].

³⁾ Nencki, J. pr. [2] **25**, 282 [1882].

⁴⁾ Franz. Patent 403863 [1909].

Der Oxalsäure-Rückstand (2.7650 g) wurde auf 1 l Wasser gelöst; davon je 50 ccm mit $\frac{1}{5}$ -KMnO₄ titriert, erforderten im Mittel 14.87 ccm, was einer Gesamtmenge von 2.6766 g Oxalsäure entspricht.

Wir haben durch Erhitzen von Kresol und Oxalsäure mit Phosphorylchlorid auch den Kresolester dargestellt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 103° (korr. 104°) zeigt. Die Substanz löst sich nicht sofort in Natronlauge. Beim Schütteln während einiger Minuten tritt dagegen Lösung ein, und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt kein Niederschlag mehr aus. Beim Abkühlen heiß gesättigter alkoholischer Lösungen schieden sich rasch farblose KrySTALLNADeln aus, die sich aber beim Stehen über Nacht wieder auflösten. Der neutrale Kresolester der Oxalsäure ist hierbei offenbar verseift worden.

0.1464 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 70.97, » 4.99.

Bei einem unter anderen Bedingungen ausgeführten Kondensationsversuch wurde ein bei 173° schmelzender, farbloser Körper erhalten von der Zusammensetzung C₂₄H₁₉O₃.

0.1728 g Sbst.: 0.5140 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₂₄H₁₉O₃. Ber. C 81.13. H 5.35.

Gef. » 81.12, 80.8, » 5.32, 5.40.

9. System Benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. II).

Das Schmelzdiagramm gibt keine einzige Molekülverbindung zu erkennen. Trotzdem erhielt O. Fischer¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Benzhydrol und Dimethylanilin fast quantitativ Dimethylamino-triphenylmethan.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme, welche Dimethylanilin als eine Komponente enthalten, geben keine einzige Molekülverbindung, trotzdem sie leicht kondensierbar sind. In allen diesen Fällen müssen daher binäre oder ternäre Verbindungen mit dem Kondensationsmittel auftreten.

10. System Tetramethyldiamino-benzophenon-Dimethylanilin.

Auch dieses System gibt, trotzdem es sich mit PCl₃, POCl₃ und AlCl₃ leicht kondensieren läßt, keine einzige Molekülverbindung.

¹⁾ O. Fischer, B. 11, 951 [1878]. A. 206, 113 [1889].

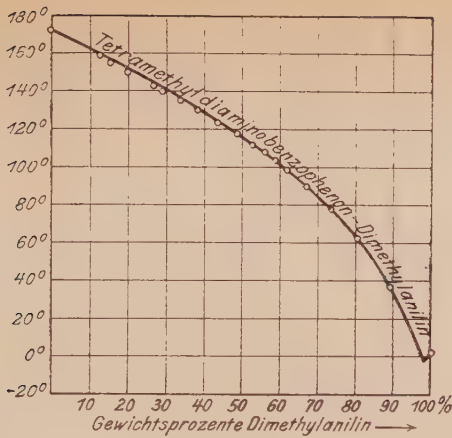


Fig. V.

11. System *p*-Oxybenzaldehyd-Dimethylanilin (Fig. IV).

Das vollständige Fehlen irgendwelcher Molekülverbindungen läßt auch hier erkennen, daß die leicht erfolgende Kondensation zum *p*-Oxyphenyl-tetramethyldiaminodiphenyl-methan andere Bahnen einschlägt und wahrscheinlich über binäre oder ternäre Zwischenstufen, welche das Kondensationsmittel ZnCl_2 enthalten, hinweggeht.

Bei dem System Tetramethyldiamino-benzhydrol-Dimethylanilin ward die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes unmöglich, weil sich bei der erforderlichen hohen Temperatur das Hydrol tiefgreifend verändert. Es scheint hierbei neben Wasser auch noch Formaldehyd abgespalten zu werden, und es entsteht ein bei über 300° schmelzender, nicht näher untersuchter Körper; Leukokrystallviolett läßt sich nicht nachweisen.

12. System Bromoform-Benzol.

Das Schmelzdiagramm zeigt keine Molekülverbindung an.

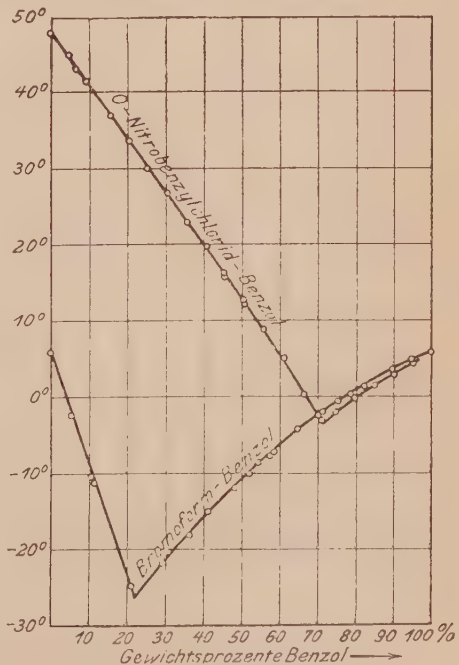


Fig. VI.

13. System *o*-Nitro-benzylchlorid-Benzol (Fig. VI).

Auch hier tritt keine Molekülverbindung auf, trotzdem sich die Komponenten sehr leicht mittels Aluminiumchlorid kondensieren lassen.

123. Emil Fischer und Kurt Heß: Verbindungen einiger Zucker-Derivate mit Methyl-magnesiumjodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1912.)

Die Aceto-brom-glucose hat bekanntlich für die Synthese von Glucosiden, Disacchariden und ähnlichen Zuckerderivaten wertvolle Dienste geleistet. In der Hoffnung, hier auch die Synthesen von Barbier-Grignard anwenden zu können, haben wir sie in ätherischer Lösung mit Methyl-magnesiumjodid zusammengebracht. Dabei entsteht sofort ein unlösliches Additionsprodukt als farbloser, amorpher Niederschlag. Unter den richtigen Bedingungen dargestellt, hat dieses Produkt die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}BrO_9 + 2 MgCH_3J$. Durch Wasser wird es sofort zersetzt unter Rückbildung von Acetobromglucose. Auch Alkohole wirken energisch darauf ein, und bei Anwendung von Methylalkohol gelingt es, aus den Reaktionsprodukten β -Methyl-glucosid, allerdings nur in ziemlich kleiner Menge, zu isolieren.

Ebenso wie die Acetobromglucose addieren Pentacetyl-glucose, Tetracetyl-glucose und das Tetracetyl-methylglucosid zwei Moleküle Methyl-magnesiumjodid. Über die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch kein sicheres Urteil fällen. Auch hat sich unsere Hoffnung, diese Magnesiumverbindungen für neue Synthesen zu verwerten, noch nicht erfüllt.

Aceto-brom-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Das Additionsprodukt wird am besten in ätherischer Lösung dargestellt. Gießt man die Lösung der Acetobromglucose allmählich in die Lösung des Methylmagnesiumjodids, so besitzt der Niederschlag die oben angegebene Zusammensetzung, selbst wenn ein erheblicher Überschuß von Methylmagnesiumjodid vorhanden ist. Bringt man aber umgekehrt die Magnesiumlösung zur Acetobromglucose, so enthält der Niederschlag weniger Magnesium und ist wahrscheinlich ein Gemisch.

Dementsprechend haben wir 5 g Magnesium und 28 g Jodmethyl in 150 ccm ganz trockenem Äther gelöst, die Flüssigkeit von einem kleinen

Bodensatz abgegossen, mit Eis sorgfältig gekühlt und hierzu unter Schütteln eine Lösung von 40 g Acetobromglucose in 180 ccm trockenem Äther allmählich zugegossen. Da der hierbei entstehende Niederschlag sehr hygroskopisch ist und deshalb vor feuchter Luft sorgfältig geschützt werden muß, so haben wir ihn in dem früher¹⁾ für solche Fälle empfohlenen Apparat mittels einer Tonzelle filtriert und solange mit trockenem Äther gewaschen, bis das Filtrat keine Jodreaktion mehr zeigte. Für die Analyse wurde der Niederschlag direkt unter 10—15 mm Druck bei 60° über Phosphorpentoxyd 10—15 Stunden bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Brom und Jod sind zusammen als Silbersalz gewogen. Die Ausbeute ist, berechnet auf Acetobromglucose, fast quantitativ.

0.7167 g Sbst. gaben beim direkten Glühen 0.0727 g MgO. — 0.8680 g Sbst. gaben beim direkten Glühen 0.0912 g MgO. — 0.2134 g Sbst.: 0.1938 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.1651 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2027 g Sbst.: 0.1795 g Halogensilber (AgBr + 2 AgJ).

C₁₆H₂₅O₉BrJ₂Mg₂ (743.6).

Ber. Mg 6.54, C 25.82, H 3.39, Br+J 44.88.

Gef. » 6.12, 6.34, » 24.77, 24.58, » 3.60, 3.46, » 44.97.

Das Präparat läßt sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit wochenlang aufheben. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Auch von Wasser wird es sofort verändert. Trägt man das Pulver in die fünfzehnfache Menge kalten Wassers ein, so findet kaum Temperaturerhöhung statt. Durch wenig Salzsäure lassen sich die Magnesiumverbindungen völlig lösen, und durch Ausäthern wird die regenerierte Aceto-brom-glucose in sehr guter Ausbeute zurückgewonnen. Sie wurde nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol durch den Schmelzpunkt (89°) und die Bromprobe identifiziert.

Etwas anders verläuft die Wirkung des Methylalkohols.

Übergießt man das Additionsprodukt mit wenig Methylalkohol, so findet starke Erwärmung statt. Wir haben es daher umgekehrt allmählich in die gleiche Gewichtsmenge Methylalkohol unter Kühlung eingetragen, wobei es sich mit gelbroter Farbe löst. Da die Flüssigkeit Fehlingsche Lösung noch reduzierte, so wurde sie zwanzig Minuten am Rückflußkühler gekocht, um die Acetobromglucose möglichst umzuwandeln. Nachdem dann der Alkohol im Vakuum verjagt, Jod durch Silbersulfat, Magnesium und Schwefelsäure durch Barythydrat und der Überschuß von Baryt unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln durch Schwefelsäure entfernt war, hinterließ die Lösung beim Verdampfen unter geringem Druck einen Sirup. Um die darin enthaltenen Acetylkörper zu verseifen, wurde er in der üblichen Weise mit Barytwasser 2½ Stunden auf 70° erhitzt. Aus dieser Lösung gelang es, reines β-Methyl-glucosid zu isolieren, das durch Analyse, Schmelzpunkt, Drehung und Hydrolyse mit Emulsin identifiziert wurde. Da die Ausbeute gering ist, so hat das Verfahren für die praktische Darstellung der Glucoside vorläufig keine Bedeutung.

¹⁾ E. Fischer, B. 38, 616 [1905].

Pentacetyl-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Eine Lösung von 5 g β -Pentacetylglucose in 25 ccm reinem, trockenem Chloroform wurde allmählich unter Schütteln und starker Kühlung in die entsprechende Menge der oben erwähnten ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid eingegossen und der sofort entstehende farblose Niederschlag wie oben filtriert. Zum Auswaschen diente trocknes Chloroform und dann Äther. Für die Analyse wurde bei 78° unter 10–15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.3080 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0368 g MgO. — 0.2792 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0334 g MgO. — 0.2138 g Subst.: 0.2294 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.2093 g Subst.: 0.1431 g AgJ.

C₁₈H₂₈O₁₁J₂Mg₂ (722.7). Ber. Mg 6.73, C 29.89, H 3.90, J 35.12.

Gef. » 7.21, 7.22, » 29.26, » 3.73, » 36.96.

Die Zahlen stimmen nur annähernd mit der Berechnung, lassen aber doch kaum einen Zweifel darüber, daß die Substanz aus 1 Mol. Pentacetyl-glucose und 2 Mol. Magnesium-methyljodid zusammengesetzt ist. Durch Wasser wird sie ebenso wie die vorhergehende Substanz sofort zerlegt unter Rückbildung von β -Pentacetyl-glucose.

Tetracetyl-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Die Verbindung wurde ebenso hergestellt wie die vorhergehenden und besitzt ebensolche Eigenschaften.

0.4294 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0524 g MgO. — 1.1292 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.1373 g MgO. — 0.5157 g Subst.: 0.3440 g AgJ.

C₁₆H₂₆O₁₀J₂Mg₂ (680.7). Ber. Mg 7.15, J 37.29.

Gef. » 7.36, 7.33, » 36.06.

Durch die Zersetzung mit eiskaltem Wasser wurde reine Tetracetyl-glucose zurückgewonnen.

Zur Darstellung der Tetracetyl-glucose haben wir die Acetobrom-glucose nicht wie früher¹⁾ in ätherischer Lösung, sondern in Aceton-Lösung durch Silbercarbonat zerlegt.

20 g reine Acetobromglucose werden in 30 ccm käuflichem Aceton gelöst, 1 ccm Wasser zugefügt, in Eiswasser gekühlt und nach Zusatz von 15 g frischem Silbercarbonat umgeschüttelt. Nachdem die erste lebhaft Kohlensäure-Entwicklung vorüber ist, wird öfters kräftig geschüttelt und die Flasche wegen der entwickelten Kohlensäure jedesmal geöffnet. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Lösung kein Brom mehr enthält. Die Operation dauert etwa $\frac{3}{4}$ Stunden. Die Silbersalze werden nun abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter geringem Druck ver-

¹⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. **42**, 2778 [1909].

dampft. Dabei scheidet sich die Tetracetyl-glucose als krystallinischer Kuchen ab und ist nach dem Abpressen fast rein. Auch die Ausbeute ist sehr gut, während sie nach dem alten Verfahren nur 24 % der Theorie betrug. Zum Umkrystallisieren der Tetracetylglucose, die sich bekanntlich in wäßriger und alkoholischer Lösung rasch verändert, ist warmer Malonsäurediäthylester geeignet. Den Schmelzpunkt fanden wir dann bei 119° (korr. 120°), mithin etwas höher als der früher (118° korr.) beobachtete.

Tetracetyl- α -methylglucosid und Methyl-magnesiumjodid.

Eine Lösung von 3.5 g Tetracetyl- α -methylglucosid in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung in die entsprechende Menge obiger Lösung von Methylmagnesiumjodid eingegossen und der Niederschlag ebenso behandelt wie zuvor.

0.2737 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0314 g MgO. — 0.3848 g Subst.: 0.2608 g AgJ.

$C_{17}H_{28}O_{10}J_2Mg_2$ (694.7). Ber. Mg 7.00, J 36.54.

Gef. » 6.92, » 36.64.

124. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Über die chemische Natur der Galläpfel-Gerbsäure haben die Ansichten im Laufe der Zeit stark gewechselt. Adolf Strecker¹⁾ kam auf Grund ausgedehnter Versuche zu dem Schluß, daß Tannin eine Verbindung von Zucker und Gallussäure sei, für die er die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ ableitete. Das würde einer Kombination von 3 Gallussäure und 1 Glucose entsprechen. Als es später gelang²⁾, aus der Gallussäure zuerst durch salpetersaures Silber oder Arsensäure und dann auch durch Phosphoroxychlorid³⁾ eine leimfällende Substanz zu gewinnen, erklärte H. Schiff³⁾ diese für den wesentlichen Bestandteil des Tannins, stellte dafür die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ auf und nannte sie Digallussäure. Diese Formel war zwar schon von Mulder lange vorher für das Tannin befürwortet, aber von Strecker bekämpft worden. Der Befund Streckers bezüglich der Bildung

¹⁾ A. 81, 248 [1852]; 90, 328 [1854].

²⁾ J. Löwe, J. 1867, 446; 1868, 559.

³⁾ H. Schiff, B. 4, 232, 967 [1871]; A. 170, 143 [1873]; B. 12, 33 [1879].

von Glucose aus Tannin wurde später von verschiedenen Beobachtern, z. B. H. Pottevin¹⁾, der die Hydrolyse durch die Enzyme des *Aspergillus niger* bewirkte, bestätigt. Allerdings schwankten die Resultate bezüglich der Menge des Zuckers recht erheblich. Da ferner die Bildung des Zuckers von anderer Seite gänzlich bestritten wurde, so hat sich die Ansicht von Schiff so sehr behauptet, daß in den Lehrbüchern das Tannin bis in die neuere Zeit ziemlich allgemein als Digallussäure figurierte. Im Widerspruch damit stand allerdings die optische Aktivität des Tannins, die von C. Scheibler, van Tieghem, Flavitzky, Günther beobachtet²⁾ und von letzterem auch als Einwand gegen die Formel von Schiff benutzt wurde. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, diese theoretische Schwierigkeit zu beseitigen³⁾, aber die Bestimmung des Molekulargewichtes und ferner die sorgfältigen Beobachtungen von P. Walden⁴⁾ über das elektrische Leitvermögen, die Lichtabsorption und das Verhalten gegen Arsensäure hatten doch unzweideutig gezeigt, daß Tannin und Schiffs Digallussäure verschieden sind. Daran hat sich auch nichts geändert durch die Auffindung der ersten krystallisierten Digallussäure⁵⁾, für die wir die Formel einer *p*-Galloyl-gallussäure sehr wahrscheinlich gemacht haben. Da die der neuesten Zeit angehörige Annahme von M. Nierenstein, daß Tannin im wesentlichen ein Gemenge von Digallussäure und optisch-aktivem Leukotannin sei, ebenso wenig mit den zuvor erwähnten Beobachtungen über geringe Acidität und Molekulargewicht in Einklang gebracht werden kann, so haben wir eine abermalige Untersuchung des Gerbstoffs in Bezug auf den Zuckergehalt unternommen. Dabei hat sich ergeben, daß Tannin auch nach sorgfältigster Reinigung bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure 7–8% Traubenzucker liefert, und daß diese Zahl jedenfalls noch etwas zu klein ist, weil durch die Hydrolyse und die Isolierung Verluste entstehen. Die Menge des Zuckers ist allerdings geringer, als Strecker (15–22 %) und Pottevin (13.5 %) gefunden haben. Ob das durch die verschiedene Beschaffenheit des Materials oder durch die Methode der Isolierung der Glucose zu erklären ist, lassen wir unentschieden.

Wir haben aber den Eindruck erhalten, daß das nach dem später angegebenen Verfahren gereinigte Tannin, dessen Drehungsvermögen

¹⁾ C. r. **132**, 704 [1901].

²⁾ Vergl. Geschichtliches von E. v. Lippmann, B. **42**, 4678 [1909].

³⁾ Vergl. Dekker, B. **39**, 2497 [1906] und Nierenstein, B. **41**, 77 [1908]; **42**, 1122 [1909]; **43**, 628 [1910].

⁴⁾ B. **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898].

⁵⁾ E. Fischer, B. **41**, 2890 [1908]; ferner E. Fischer und K. Freudenberg, A. **384**, 225 [1911].

ziemlich konstant bleibt, wenn auch nicht ganz einheitlich, so doch im wesentlichen eine Verbindung der Glucose ist. Wir denken dabei nicht an ein gewöhnliches Glucosid der Gallussäure oder der Digallussäure, denn dafür ist die Menge des Zuckers viel zu gering; wir glauben vielmehr, daß die Alkoholgruppen des Zuckers zur esterartigen Bindung der Säure dienen. Bekanntlich nimmt die Glucose 5 Acetyl und 5 Benzoyl auf, und das Pentacetat ist sogar in zwei isomeren Formen bekannt. Sie würde also auch imstande sein, 5 Mol. Gallussäure oder Digallussäure zu fixieren, und solche Verbindungen würden kein Carboxyl enthalten, sondern nur durch das Vorhandensein der vielen Phenolgruppen und vielleicht auch durch den Einfluß des Zuckerrestes einen schwach sauren Charakter haben.

Eine Verbindung von 1 Mol. Glucose mit 5 Mol. Digallussäure müßte bei der Hydrolyse 10.6 % Zucker und 100 % Gallussäure in Folge der Wasseraufnahme liefern.

Das Molekulargewicht einer solchen Penta-digalloyl-glucose,



wäre 1700.4. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, daß 1 Mol. Digallussäure mit dem Zucker glucosidartig, d. h. durch eine Phenolgruppe, und die übrigen vier esterartig verbunden sind. Wir halten das aber für weniger wahrscheinlich. Jedenfalls würde die Formel einer Penta-digalloyl-glucose mit allen bisherigen Beobachtungen über optische Aktivität, Molekulargewicht, geringe Acidität und mit den nachfolgend beschriebenen Resultaten der Hydrolyse und Analyse ziemlich gut übereinstimmen. Selbstverständlich beziehen sich unsere Schlüsse immer nur auf den Hauptbestandteil des Tannins, denn es gibt bisher keinerlei Beweis für dessen Homogenität, und für manche Handelsprodukte glauben wir als sicher annehmen zu können, daß sie andere Stoffe, z. B. Gallussäure, in wechselnder Menge enthalten.

Da die Tannin-Literatur so reich an verunglückten Spekulationen ist, so würden wir Bedenken tragen, diese Betrachtungen zu veröffentlichen, wenn sie nicht eine starke Stütze in den Resultaten der Synthese hätten. Es ist uns nämlich gelungen, aus Traubenzucker und Gallussäure künstlich einen Stoff zu bereiten, der zwar nicht mit dem Tannin identisch ist, aber damit in Bezug auf optische Aktivität, geringe Acidität, Leimfällung, Eisenfärbung, Alkaloidfällung, Löslichkeitsverhältnisse, Geschmack die größte Ähnlichkeit zeigt. Für die Bereitung dieses Körpers haben wir Traubenzucker mit Tricarbomethoxy-galloylchlorid kombiniert. Die Reaktion läßt sich zwar nicht, wie beim Benzoylchlorid, in wäßrig-alkalischer Lö-

sung ausführen, weil dann Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen eintritt; dagegen gelingt die Kupplung leicht beim Schütteln von Traubenzucker mit einer Chloroformlösung von Tricarbomethoxy-galloylchlorid bei Anwesenheit von Chinolin. Das gereinigte Präparat enthält wahrscheinlich fünf Tricarbomethoxy-galloyl-Gruppen. Durch vorsichtige Verseifung mit Alkali gelingt es, die Carbomethoxy-Gruppen daraus völlig zu entfernen. So resultiert dann ein künstlicher Gerbstoff, der wahrscheinlich Pentagalloyl-glucose ist. Das Verfahren läßt sich ebensogut bei anderen Phenolcarbonsäuren anwenden. Wir haben es einstweilen geprüft für die *p*-Oxy-benzoesäure, werden es später aber auch auf Salicylsäure, Protocatechu-, Vanillin-, Kaffeesäure usw. übertragen. Daß an Stelle der Glucose andere Zucker treten können, ist wohl selbstverständlich; wir haben uns ferner durch Versuche mit α -Methyl-glucosid überzeugt, daß seine Hydroxyle dieselbe Verbindungsfähigkeit besitzen.

Zum Beweis, daß auch die mehrwertigen Alkohole in den Bereich der Reaktion gehören, haben wir noch das Glycerin mit der Gallussäure kombiniert.

Durch diese Resultate ist der Synthese ein großes Gebiet erschlossen, und wir zweifeln nicht daran, daß die neue Erkenntnis auch für das Studium vieler anderer Gerbstoffe sich als fruchtbar erweisen wird.

So haben wir uns bereits durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure überzeugt, daß der einzige krystallisierte Gerbstoff der Tanninklasse, die Chebulinsäure der Myrobalanen, deren Homogenität viel sicherer ist als diejenige des Tannins, ebenfalls Traubenzucker¹⁾ enthält. Wir werden darüber aber erst in einer späteren Abhandlung genauere Angaben machen.

Vermittels der Synthese wird sich wahrscheinlich auch die spezielle Frage der Konstitution des Tannins endgültig lösen lassen. Wir werden selbst versuchen, durch Kombination von Glucose mit den Digallussäuren bezw. ihren Methylderivaten Körper herzustellen, die mit dem Tannin oder Methylotannin verglichen werden können. Ferner glauben wir hervorheben zu sollen, daß die von uns benutzten Methoden besonders geeignet sind, hochmolekulare Substanzen von bekannter Struktur zu bereiten. Die oben erwähnte Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose hat schon ein Molekulargewicht von 1810, und bei Verwendung von Di- und Tri-sacchariden, sowie der kohlenstoffreichen Fettsäuren, z. B. der Stearin- oder Melissinsäure, wird es kaum Schwierigkeit bieten, Verbindungen mit einem Molekulargewicht von

¹⁾ Vergl. H. Thoms, C. 1906, I, 1829.

mehreren Tausend zu gewinnen. Da es sicher Interesse bietet, die Eigenschaften solcher Stoffe zu kennen, so werden wir die Versuche bald in Angriff nehmen.

Endlich dürfte der Nachweis, daß die Kohlenhydrate ähnlich dem Glycerin vom Organismus offenbar leicht mit Säuren esterartig gekuppelt werden, der Biochemie einige neue Ausblicke eröffnen, und wir halten es schon jetzt für wahrscheinlich, daß man auch im Tierreich bald solchen Kombinationen begegnen wird.

Reinigung und Elementaranalyse des Tannins.

Als Rohmaterial haben wir ausschließlich 2 Handelsprodukte, das reinste Präparat der Firma Merck (*Acidum tannicum leviss. puriss.*) und die Gerbsäure »Kahlbaum« verwandt. Letztere ist nach einer gültigen Mitteilung der Firma Kahlbaum im wesentlichen nach dem Verfahren von Rosenheim und Schidrowitz¹⁾ gereinigt.

Für die weitere Reinigung benutzten wir drei Methoden:

1. Extraktion mit Äther. 20 g Tannin (Merck), das im Exsiccator 8 Stdn. bei 50–60° getrocknet war, wurden 6-mal mit je 400 ccm Äther, der über Natrium getrocknet war, 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und die Lösung jedesmal vom klebrigen Rückstand abgegossen. Die erste Fraktion gab 2.6 g, die letzte 1.4 g Rückstand. Im ganzen wurden 12 g gelöst. Für die Analyse und Hydrolyse dienten die vereinigten 3 letzten Extrakte.

Das Verfahren ist langwierig, nicht besonders wirksam und deshalb auch nicht empfehlenswert. Wir führen es nur an zum Beweise, daß der im Tannin enthaltene Zucker in einer ätherlöslichen Kombination vorhanden sein muß.

2. Extraktion mit Essigäther aus der mit Alkali neutralisierten wäßrigen Lösung. Das Verfahren ist kürzlich von den Hrn. A. G. Paniker und Stiasny²⁾ auf Anregung von Hrn. A. G. Perkin gefunden und beschrieben worden. Wir glauben jedoch anführen zu dürfen, daß wir es unabhängig von jenen Herren schon im Juli 1911 in folgender Form angewandt haben:

50 g Tannin (Trockengewicht; Merck oder Kahlbaum) werden im Scheidetrichter mit 50 ccm Wasser angerührt, mit Essigäther überschichtet und unter Umrühren mit soviel 2-n. Natronlauge versetzt, daß die Flüssigkeit gegen rotes Lackmuspapier eben deutlich alkalisch reagiert. Die hierzu erforderliche Menge Natronlauge wird am besten vorher durch einen kleinen Versuch mit einer wäßrigen Lösung von einigen Gramm Tannin ermittelt. Jetzt haben wir schnell die Lösung 5-mal mit je 80 ccm frisch destilliertem Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge 3–4-mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, dann unter vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz eingedampft,

¹⁾ Soc. 73, 882 [1898].

²⁾ Paniker und Stiasny, Soc. 99, 1819 [1911].

und schließlich zur völligen Entfernung des Essigäthers den Rückstand wieder in 100 ccm Wasser gelöst und abermals unter 15—20 mm Druck verdampft. Es bleibt dabei ein honiggelber Sirup, der in eine Schale gegossen und im Vakuumexsiccator schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. So gewinnt man das Tannin als spröde, sehr helle, amorphe Masse. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g (Trockengewicht). Trotz des erheblichen Verlustes ist das Verfahren doch empfehlenswert, weil dadurch sicher alle Gallussäure, und wie wir glauben, alle Substanzen mit freiem Carboxyl entfernt werden.

3. Über das Kaliumsalz. Sie rührt her von Berzelius¹⁾, scheint aber in Vergessenheit geraten zu sein. Wir haben sie in folgender Form angewandt. 55.5 g Gerbsäure »Kahlbaum« (entsprechend 50 g Trockensubstanz) wurden in 200 ccm Wasser gelöst, und zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit unter gutem Rühren in dünnem Strahl ungefähr 50 ccm *n*-Kalilauge zugegeben, bis die Flüssigkeit eben blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete. Der hierbei entstehende dicke, farblose, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, abgepreßt und in 60 ccm warmem Wasser gelöst. Beim Abkühlen auf 0° schied sich das Salz wieder ab. Es wurde abermals filtriert und abgepreßt, dann im Scheidetrichter mit 50 ccm *n*-Schwefelsäure übergossen und 3-mal mit je 100 ccm Essigäther tüchtig durchgeschüttelt. Die Verarbeitung der Essigäther-Auszüge geschah wie zuvor beschrieben. Die Ausbeute betrug 70%, des angewandten Tannins.

Wie schon andere Beobachter, z. B. Thoms²⁾, vermerkt haben, hält das Tannin hartnäckig organische Lösungsmittel zurück, die durch Erhitzen selbst im Vakuum schwer zu entfernen sind. Es ist deshalb ratsam, alle Präparate, die mit organischen Lösungsmitteln in Berührung waren, nochmals in wenig Wasser zu lösen und im Vakuumexsiccator einzutrocknen. Dabei bleibt eine bröckelige, leicht zerreibbare, amorphe Masse zurück. Wird dieses Material unter 10—15 mm Druck 5—6 Stunden über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet, so pflügt alles Wasser wegzugehen. Wir haben uns aber jedesmal an einer Probe überzeugt, daß unter denselben Bedingungen bei 135° im Vakuum kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Wir bemerken, daß dieses getrocknete Tannin so hygroskopisch ist, wie auch Iljin³⁾ betont hat, daß alle Wägungen unter Ausschluß der atmosphärischen Feuchtigkeit geschehen müssen.

Für die nachfolgenden Analysen dienten 6 verschiedene Präparate.

I ist aus Tannin von Merck nach der Methode 2 bereitet, II ist ebenso, aber aus Gerbsäure »Kahlbaum« hergestellt, III ist aus Gerbsäure »Kahlbaum« nach der 3. Methode, d. h. über das Kaliumsalz gereinigt, IV ist nicht gereinigte, aber aus Wasser umgelöste Gerbsäure »Kahlbaum«, V ist

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht der Chemie 7, 250 [1827].

²⁾ Berichte d. Deutsch. Pharm. Ges. 15, 303 [1905]; C. 1906, I, 291.

³⁾ B. 44, 3318 [1911].

aus Merckschem Tannin nach der zuerst angeführten Methode, d. h. mit Äther, hergestellt ¹⁾.

— I. 0.1772 g Sbst.: 0.3463 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — II. 0.1964 g Sbst.: 0.3867 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — III. 0.1618 g Sbst.: 0.3181 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — IV. 0.1865 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — V. 0.1116 g Sbst.: 0.2152 g CO₂, 0.0323 g H₂O.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	53.30	53.70	53.62	53.16	52.59
H	3.25	3.30	3.39	3.40	3.24

Zum Vergleich stellen wir die Werte zusammen, die sich berechnen für

	C	H
Digallussäure	52.16	3.13
Pentagalloyl-glucose	52.33	3.43
Penta-digalloyl-glucose	53.63	3.08

Die Unterschiede zwischen diesen Werten sind so gering, daß es bei den Eigenschaften des Tannins unmöglich ist, durch die Analyse allein zwischen den Formeln zu entscheiden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß mit den am sorgfältigsten gereinigten Präparaten Werte erhalten wurden, die am besten auf Penta-digalloyl-glucose stimmen.

Optische Untersuchung.

Analysensubstanz I. 0.1398 g Sbst., Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 13.950 g; $d^{20} = 1.003$, Drehung im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und 20°: 0.68° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 67.65^\circ (\pm 2^\circ)$.

Ein anderes Präparat gleicher Darstellung gab: 0.0566 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 5.8258 g; $d^{20} = 1.006$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.37° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 70.09^\circ (\pm 1^\circ)$.

0.1566 g des gleichen Präparats; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.5653 g; $d^{20} = 0.835$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.54° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 18.43^\circ (\pm 0.3^\circ)$.

Analysensubstanz III: 0.0951 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 9.257 g; $d^{20} = 1.004$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.73° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 70.77^\circ (\pm 2^\circ)$.

0.0499 g der gleichen Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 4.973 g; $d = 1.004$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 0.69° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = + 68.48^\circ (\pm 2^\circ)$.

Analysensubstanz V: 0.0893 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 9.0879 g; $d^{20} = 1.005$; Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.15° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 58.23^\circ (\pm 1^\circ)$.

¹⁾ Die früheren Angaben über die Zusammensetzung des Tannins sind so zahlreich, daß wir sie nicht anführen können. Wir begnügen uns deshalb damit, nur die neuesten Publikationen von Iljin (B. 44, 3318 [1911]) und von Steinkopf und Sargarian (B. 44, 2904 [1911]) zu erwähnen.

Acidität des Tannins.

Walden hat die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und viel geringer gefunden als diejenige der Digallussäure von Schiff. Andererseits haben neuerdings Paniker und Stiasny die Zersetzung des Diazoessigäthers durch Tannin untersucht¹⁾. Sie finden zwar, daß K erheblich kleiner ist als bei der Gallussäure, ungefähr $\frac{1}{6}$ davon, aber sie halten den Wert doch für groß genug, um die Ansicht zu bestreiten, daß Tannin kein freies Carboxyl besitze. Walden hat auch Titrierversuche mit Tannin und $\frac{n}{26}$ -Baryt bei Gegenwart von Phenolphthalein angestellt, aber ohne entscheidendes Resultat²⁾. Wir haben für diesen Zweck $\frac{n}{10}$ -Natronlauge benutzt und solange zur ungefähr 10–20-prozentigen wäßrigen Tanninlösung unter sorgfältigem Umrühren hinzugesetzt, bis bei der Tüpfelprobe blaues Lackmuspapier gar nicht mehr gerötet wird. Dieser Punkt läßt sich nicht scharf feststellen, und infolgedessen schwanken die Beobachtungen um etwa 10 % des Gesamtwertes bei verschiedenen Versuchen, aber auf alle Fälle glauben wir doch, daß die erhaltenen Zahlen Maximalwerte für die Acidität sind. Wir fanden so für verschiedene Sorten Tannin, die nach den oben erwähnten Methoden 2 und 3 gereinigt waren, daß 1 g Trockensubstanz 5.8–6.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbrauchte. Für eine ungereinigte Probe Mercksches Tannin betrug die Zahl 10–10.5 ccm. Zum Vergleich führen wir an: Pyrogallol 1 ccm, Gallussäure 58–60 ccm, krystallisierte Diprotocatechusäure 35.4 ccm und krystallisierte Digallussäure³⁾ 33.5 ccm, während zur Neutralisation des Carboxyls nach der Berechnung nötig sind für Gallussäure 58.8 ccm, für Diprotocatechusäure 34.5 ccm und für Digallussäure 31.1 ccm.

Nach diesen Resultaten würde die Acidität des Tannins nur ungefähr $\frac{1}{10}$ von derjenigen der Gallussäure sein.

Hydrolyse des Tannins.

Schon Strecker hat beobachtet, daß die Spaltung des Tannins durch verdünnte Säuren bei 100° recht langsam vonstatten geht. Nach unseren Erfahrungen ist bei Anwendung von 5-prozentiger Schwefelsäure der Prozeß erst nach 60–70 Stunden fast beendet. Für den Nachweis und die Bestimmung des Zuckers entfernte Strecker Gallussäure und Gerbstoff durch Bleicarbonat und -acetat. Um gleichzeitig Gallussäure und Zucker zu bestimmen, haben wir sein Verfahren in folgender Weise modifiziert.

¹⁾ Soc. 99, 1819 [1911]. ²⁾ B. 31, 3171 [1898].

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 225 [1911].

Eine Tanninmenge, die 10 g Trockensubstanz entspricht, wird mit 100 cem 5-prozentiger Schwefelsäure in einem Kolben aus Jenaer Resistenzglas mit langem Luftkühler im siedenden Wasser erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die von Anfang an hellbraune Flüssigkeit sich dunkler zu färben und ist zu Ende der Operation ganz undurchsichtig. Bleibt die abgekühlte Lösung jetzt 12 Stunden im Eisschrank, so scheidet sich der größere Teil der Gallussäure als tiefdunkle Krystallmasse ab. Aus dem wesentlich helleren Filtrat fällt man nun in der Hitze die Schwefelsäure genau durch eine heiße Lösung von Bariumhydroxyd, wobei jeder Überschuß der Base zu vermeiden ist. Das stark eingeeengte Filtrat gibt eine zweite Krystallisation von Gallussäure. Um letztere möglichst vollständig zu gewinnen, wird die konzentrierte Mutterlauge dreimal mit je 30 cem Essigäther ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser sorgfältig gewaschene Essigäther hinterläßt beim Verdampfen einen Sirup; wird dieser mit wenig warmem Wasser aufgenommen, so entsteht beim längeren Stehen in der Kälte eine dritte Krystallisation von Gallussäure. Die Mutterlauge gibt beim Ausäthern und späteren Umkrystallisieren des Extraktes eine vierte, sehr kleine Krystallisation. Die vereinigten 4 Krystallisationen wurden ohne weitere Reinigung an der Luft getrocknet und als Gallussäure + 1 Mol. Wasser in Rechnung gestellt.

Der Zucker befindet sich in der ersten, mit Essigäther behandelten Mutterlauge und dem Waschwasser, mit dem der Essigätherauszug behandelt war. Beide werden vereinigt, die Flüssigkeit (10—15 cem) ist noch braun gefärbt. Sie wird mit 1 g reinstem Bleicarbonat 15 Minuten aufgekocht, dann unter weiterem Kochen abwechselnd mit kleinen Mengen einer konzentrierten, wäßrigen, heißen Lösung von einfach basischem Bleiacetat und mit wenig Bleicarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus neutral reagiert. Man leitet nun bis zum Erkalten der Flüssigkeit Kohlensäure ein, saugt ab und wäscht mit warmem Wasser. Das klare, wenig gefärbte Filtrat ist frei von Gerbstoff, enthält aber eine kleine Menge Blei. Es wird unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt und das farblose Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit. Diese Flüssigkeit wurde direkt polarimetrisch und durch Titration mit Fehlingscher Lösung untersucht. Zur Kontrolle haben wir den Zucker noch gravimetrisch bestimmt, indem wir die Lösung unter geringem Druck verdampften, nach Zusatz von Wasser abermals verdampften und in einem gewogenen Schälchen unter Benutzung eines mäßig erwärmten Sandbades im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht trockneten. Der Zucker wurde dabei als gelbe, seltener als fast farblose, spröde, amorphe Masse gewonnen. In einem aliquoten Teil haben wir noch den Gehalt an Asche, der von den Glasgefäßen herrührte und meist recht gering war, ermittelt.

Die 3 Bestimmungsmethoden ergaben unter einander etwas abweichende Werte. Das ist leicht erklärlich. Denn bekanntlich wird der Traubenzucker beim langen Erhitzen mit verdünnten Säuren teilweise in Produkte von anderem Reduktions- und Drehungsvermögen verwandelt. Bei dem gravimetrischen Verfahren ist außerdem noch zu berücksichtigen, daß die völlige Trocknung amorpher Massen im Exsiccator äußerst schwierig ist. Daß es

sich beim Zucker hauptsächlich um *d*-Glucose handelt, haben wir festgestellt durch die Gär- und Osazon-Probe. Das Osazon zeigte den Zersetzungspunkt sowie die anderen äußeren Eigenschaften des Phenylglucosazons.

0.1562 g Sbst.: 0.3449 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 20.3 cem N (14°, 769 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄ (358.22). Ber. C 60.30, H 6.19, N 15.64.

Gef. » 60.22, » 6.35, » 15.51.

Wenn bei kürzerem Erhitzen die Hydrolyse unvollständig geblieben ist, so findet sich neben Gallussäure und Zucker in der Flüssigkeit noch ein dunkel gefärbtes Produkt von gerbstoffähnlichem Charakter. Es geht zum Teil in den Essigäther über, zum anderen Teil findet es sich im Bleiniederschlag. Die im Essigäther enthaltene Menge findet sich schließlich in den letzten Mutterlaugen, die nach dem Auskrystallisieren der Gallussäure bleiben. Sie hinterlassen beim Verdampfen eine pechschwarze spröde Masse, die noch stark Leimlösung fällt. Um den anderen, im Bleiniederschlag enthaltenen Teil derselben Substanz zu gewinnen, wird der Niederschlag in warmem Wasser suspendiert, durch einen mäßigen Überschuß von Schwefelsäure zerlegt, in dem Filtrat die Schwefelsäure genau durch Barytwasser gefällt und die Mutterlauge ganz eingedampft. In der folgenden Tabelle ist dieses schlecht definierbare Produkt als Gerbstoff-Rest aufgeführt.

Um uns über die Fehler der Methode zu unterrichten, haben wir noch einige willkürlich hergestellte Gemische von reinem Traubenzucker und Gallussäure genau auf die gleiche Art mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, aber die Zeitdauer ungefähr halb so lang gewählt in der Erwägung, daß ja aus dem Tannin die beiden Spaltprodukte erst allmählich entstehen.

Auch hier war die zurückgewonnene Gallussäure ebenso dunkel gefärbt, wie die aus Tannin erhaltene. Diese Kontrollversuche zeigen, daß die quantitativen Resultate keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben. Insbesondere sind die Verluste an Zucker relativ groß. Aber sie genügen, um ein ungefähres Bild von der Bedeutung der Zahlen zu geben, die beim Tannin resultieren.

Die meisten, in der Tabelle angeführten Versuche sind mit der Gerbstoff-Säure »Kahlbaum« angestellt. Ferner wurden die 4 Tanninsorten untersucht, die wir selbst aus käuflichen Präparaten hergestellt und nach den früher beschriebenen Methoden gereinigt hatten.

Endlich haben wir noch ein Tannin »Kahlbaum« ebenso wie Strecker mit 11-prozentiger Schwefelsäure gespalten, wobei auf 10 g trocknes Tannin auch 100 cem der Säure angewandt wurden, aber die Erhitzung auf 100° nur 24 Stunden dauerte. Das Resultat war im wesentlichen das gleiche wie beim 70-stündigen Erhitzen mit 5-prozentiger Säure. Dagegen ist die Menge des Zuckers viel geringer, als die von Strecker gefundene.

Benutztes Material	Stdn. Dauer der Hydrolyse	Gallussäure wasserfrei %	Gerbstoff- rest %	Glucose in Prozenten				Summa %
				Polari- metrisch	Titri- metrisch	Gravi- metrisch	Durch- schnitt	
Gerbsäure »Kahlbaum«	5					0.5	0.5	
	20					1.1	1.1	
	24	80.2	13	1.3	2.2	2.5	2.0	95.2
	45	90.4	3.9	4.6	3.8	4.7	4.4	98.7
	60	88.7	1.5	5.8	6.9	7.6	6.8	97.0
	72	93.7	1.5	7.3	7.5	9.0	7.9	103.1
	87	90.9		5.0	6.4	7.9	6.4	97.3
Tannin Merck	0			0	0			
	8					2.6	2.6	
	24	87.2				4.9	4.9	
	72	94	1	5.3	7.4	8.3	7.0	102
Tannin Merck nach Reini- gungsmethode 1	8			3	4		3.5	
Tannin Merck nach Reini- gungsmethode 2	18	72.7	22.2			3.2	3.2	98.1
	72	93.6		5.9	6.0	8.4	6.8	100.4
Gerbsäure »Kahlbaum« nach Reinigungsmethode 2	24	81.2	18	3.1	3.1	3.3	3.2	102.4
Gerbsäure »Kahlbaum« nach Reinigungsmethode 3	51	92.1	3.8	7.5	6.8	7.6	7.3	103.2
Gerbsäure »Kahlbaum« mit 11-proz. Schwefelsäure	24	94.3		4.6	6.8	7.3	6.2	100.5
Gemisch von								
95.2% wasserfr. Gallussäure	24	90.2				3.7	3.7	93.9
4.8% Glucose								
91.8% wasserfr. Gallussäure	30	86.8	1.3	4.0	3.8	5.1	4.3	92.4
8.2% Glucose								
86.6% wasserfr. Gallussäure	30	85.0		7.8	9.1	10.3	9.1	94.1
13.4% Glucose								

Darstellung des Tricarbomethoxy-galloylchlorids.

Für die nachfolgenden Versuche waren größere Mengen des Chlorids nötig, und da von seiner Beschaffenheit die Reinheit der neuen Produkte abhängig ist, so haben wir das frühere Verfahren¹⁾ in folgender Weise modifiziert:

260 g möglichst reine, trockene und fein zerriebene Tricarbomethoxygallussäure werden mit 200 g frischem, rasch gepulvertem Phosphorpentachlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit erst geschüttelt und später auf dem Wasserbad erwärmt, bis ein klares, gelbbraunes Öl neben etwas unverändertem Pentachlorid entstanden ist. Man verdampft nun unter 10—15 mm aus einem Bade von 40—50° und löst den festen, krystallinischen Rückstand unter Erwärmen in 260 g trockenem Kohlenstofftetrachlorid.

¹⁾ E. Fischer, B. **41**, 2886 [1908].

Die Lösung wird von dem unveränderten Phosphorpentachlorid abgessen und einige Stunden in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und entweder mit einem Gemisch von 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid und 10 ccm Petroläther gewaschen oder noch besser hydraulisch abgepreßt. Ausbeute etwa 220 g. Man lost diese wieder in 220 g heißem Kohlenstofftetrachlorid, fügt wenig trockene Tierkohle zu und kühlt die heiß filtrierte Flüssigkeit durch eine Kältemischung. Die Krystalle werden in der gleichen Weise wie zuvor behandelt. Ausbeute etwa 200 g.

Den Schmelzpunkt fanden wir 5° höher als früher, d. h. bei 91—92° (korr.). Das Präparat ist völlig weiß, bildet verhältnißmäßig große Krystalle und ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit lange haltbar.

Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose.

In einer starkwandigen Standflasche werden 10 g gebeutelte und scharf getrocknete α -Glucose übergossen mit einer Lösung von 106 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid ($5\frac{1}{4}$ Mol.) in 150 ccm Chloroform, das über Phosphorpenoxyd destilliert war. Dazu fügt man 37.7 g scharf getrocknetes Chinolin ($5\frac{1}{4}$ Mol.) und schüttelt zunächst mit der Hand. Um die anfangs eintretende schwache Erwärmung zu verhindern, kühlt man durch Eiswasser. Nach etwa 1 Stunde bringt man die Flasche auf die Maschine und schüttelt bei Zimmertemperatur. Ist der Zucker fein genug gepulvert, so geht er im Lauf von 24 Stunden völlig in Lösung. Man läßt dann noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit ist zum Schluß hellgelb gefärbt und ziemlich zähflüssig. Sie wird mit 50 ccm Chloroform verdünnt und unter Umschütteln mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Diese Mischung gießt man in dünnem Strahl unter starkem mechanischem Rühren in 1500 ccm Methylalkohol. Dabei fällt das Kuppelungs-Produkt zunächst als flockige Masse aus, die sich aber bald in einen zähen Kuchen verwandelt. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit möglichst bald, verrührt den Rückstand mit 300 ccm Methylalkohol und schüttelt das Gemisch einige Stunden, bis die zähe Masse größtenteils fest geworden und in der Flüssigkeit als feines Pulver suspendiert ist. Werden die am Boden liegenden größeren Stücke nochmals mit frischem Methylalkohol verrieben, so verwandeln sie sich auch ziemlich rasch in feines Pulver. Dieses wird schließlich abgesogen, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 75 g.

Das Produkt ist ein lockeres, völlig farbloses, aber amorphes Pulver. Es enthält noch etwas Chlor und außerdem Chinolin, das man beim Kochen einer Probe mit Alkali leicht am Geruch erkennt. Um dieses zu entfernen, löst man die ganze Menge in 300 ccm Chloroform und schüttelt mehrmals mit je 75 ccm 10-prozentiger Schwefel-

säure. Die Chloroformlösung wird nochmals mit Wasser gewaschen und unter Umrühren in viel Petroläther eingegossen. Das gefällte Produkt ist wieder ein weißes Pulver, diesmal aber frei von Chinolin und Chlor. Alle Versuche, es zu krystallisieren, blieben bisher erfolglos. Wir haben es deshalb direkt für die Analyse benutzt, nachdem es unter 15 mm Druck bei 75° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel einer Penta-[tricarbomethoxy-gallyol]-glucose ($C_{71}H_{62}O_{56}$) berechneten Zahlen so gut überein, wie man es bei der Beschaffenheit des Produktes nur verlangen kann. Trotzdem hat die Analyse keine entscheidende Bedeutung, weil sich für eine Tetra-[tricarbomethoxy-gallyol]-glucose, $C_{58}H_{52}O_{46}$ sehr ähnliche Werte berechnen.

0.1521 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.0453 g H_2O .

$C_{71}H_{62}O_{56}$ (1810.5). Ber. C 47.06, H 3.45.

$C_{58}H_{52}O_{46}$ (1484.4). » » 46.89, » 3.53.

Gef. » 47.27, » 3.33.

Wir haben deshalb noch die Menge der Kohlensäure bestimmt, die bei der Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen durch Alkali frei wird.

Zu dem Zwecke wurde die abgewogene Menge Substanz in einem Fraktionierkölbchen, das mit Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr verbunden war, in Aceton gelöst, der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, dann eine 10-proz. wäßrige Natronlauge, die frisch aus Natrium bereitet und kohlenstofffrei war, in erheblichem Überschuß zugefügt, die Flüssigkeit gelinde erwärmt und schließlich im Wasserstoffstrom bis zur völligen Verjagung des Acetons unter vermindertem Druck eingedampft. Nachdem nun der Fraktionierkolben mit einem kleinen Rohr, das mit Chlorkalzium und Phosphorsäureanhydrid beschickt war, und einem Kaliapparat verbunden war, wurde durch den Tropftrichter überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingebracht und die Kohlensäure in der üblichen Weise aus der Flüssigkeit in den Kaliapparat übergeführt. Zum Schluß war es noch nötig, den im Kaliapparat befindlichen Wasserstoff durch trockne, kohlenstofffreie Luft zu ersetzen. Das Verfahren scheint uns für alle ähnlichen Fälle anwendbar¹⁾.

¹⁾ Daniel und M. Nierenstein (B. 44, 701 [1911]), die sich in neuerer Zeit auch mit den Carbomethoxy-Derivaten der Phenolcarbonsäuren beschäftigten und die Ermittlung der abspaltbaren Kohlensäure für die Bestimmung der Phenolgruppen benutzen wollen, haben die Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen durch Pyridin ausgeführt. Es scheint uns aber bequemer und sicherer, die Abspaltung der Kohlensäure durch Alkali

Leider hat das Resultat in unserem speziellen Falle auch keine entscheidende Bedeutung, denn die Menge der Kohlensäure, die aus der Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose und dem Tetra-Derivat entstehen kann, ist auch nicht wesentlich verschieden, und der von uns gefundene Wert steht in der Mitte der beiden berechneten.

0.2350 g Sbst.: 0.0848 g CO₂.

C₇₁H₆₂O₅₆ (15 Mol. CO₂). Ber. CO₂ 36.45.

C₅₃H₅₂O₄₆ (12 Mol. CO₂). Ber. CO₂ 35.57. Gef. CO₂ 36.09.

Die Bestimmung des leicht abspaltbaren Methyls nach Zeisel würde noch weniger entscheidend sein.

Nach den analytischen Befunden und der Beschaffenheit des Präparates sind wir also nicht in der Lage, die oben angewandte Formel sicher zu beweisen. Wir glauben aber doch sagen zu können, namentlich auch mit Rücksicht auf die Eigenschaften der daraus entstehenden Galloyl-glucose, daß es der Hauptmenge nach die Penta-Verbindung ist.

Diese kann gerade so wie die Pentacetyl-glucose in zwei isomeren Formen existieren. Nun hat Behrend¹⁾ nachgewiesen, daß beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin die α -Glucose überwiegend α -Pentacetat und die β -Glucose fast quantitativ β -Acetat liefert. Wenn bei dem von uns angewandten Verfahren dieselben Beziehungen bestehen, so müßte unser Produkt, da wir von der α -Glucose ausgegangen sind, auch im wesentlichen aus α -Verbindung bestehen, und dasselbe würde für alle die nachfolgend beschriebenen Glucosederivate gelten. Ob dieser Schluß berechtigt ist, wird sich durch die Übertragung unserer Versuche auf die β -Glucose prüfen lassen²⁾.

Was die äußeren Eigenschaften der Penta-[tricarbomethoxygalloyl]-glucose anbetrifft, so hat sie als gänzlich amorphe

zu bewerkstelligen. Für den Zweck, den Daniel und Nierenstein im Auge haben, ist übrigens das Verfahren sicherlich nicht allgemein brauchbar, denn die Carbomethoxylierung geht bei den Phenolcarbonsäuren mit *ortho*-ständigem Carboxyl in wäßrig-alkalischer Lösung nur unvollständig von-statten, und selbst bei der Carbomethoxylierung nach F. Hofmann unter Mitwirkung von tertiären organischen Basen stellen sich in einzelnen Fällen, wie später an der Pyrogallol-carbonsäure gezeigt werden soll, Schwierigkeiten ein.

¹⁾ A. 331, 359 [1904]; 353, 109 [1907].

²⁾ Wir haben auch die Benzoylierung der α -Glucose unter denselben Bedingungen in Angriff genommen und bereits ein Produkt erhalten, das sich von der bekannten Pentabenzoyl-glucose namentlich durch das viel größere Drehungsvermögen unterscheidet.

Substanz keinen bestimmten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 90° zu sintern, wird dann allmählich durchsichtig und fängt, ohne flüssig zu werden, gegen 130° an, langsam Gas zu entwickeln.

Sie ist unlöslich in Wasser, recht schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und namentlich in Ligroin. Dagegen löst sie sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform und Acetylen-tetrachlorid. Mit Benzol übergossen, wird sie zuerst klebrig und löst sich erst beim längeren Umschütteln. Die Lösung in Aceton gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Für die optische Untersuchung wurde die Lösung in Acetylen-tetrachlorid benutzt.

0.097 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 2.959 g, $d_4^{20} = 1.564$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.76° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 34.34^{\circ} (\pm 0.4^{\circ}).$$

Das Drehungsvermögen war übrigens bei verschiedenen Präparaten nicht ganz gleich.

Penta-galloyl-glucose.

15 g gereinigte Carbomethoxy-Verbindung werden in 75 ccm frisch destilliertem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom mit 132 ccm 2-n. Natronlauge (32 Mol.) langsam versetzt. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß dabei die Temperatur 20° nicht übersteigt. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach einigen Minuten, wird aber nach Zusatz von 30—40 ccm Wasser wieder klar. Die Temperatur soll andauernd 20° betragen. Nachdem die Lösung von jetzt an noch $\frac{1}{2}$ Stunde gestanden hat, wird mit 51 ccm 5-n. Schwefelsäure angesäuert, das Aceton unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt und die hellgelbe Flüssigkeit mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Farbe wieder in Braunrot umzuschlagen beginnt. Nun wird die schwach saure Flüssigkeit bei $35\text{—}40^{\circ}$ unter 15—20 mm zur Trockne eingedampft und der harzige Rückstand solange mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis aller Gerbstoff gelöst ist und die Salze fein suspendiert sind. Dazu ist es nötig, den Essigäther öfter abzugießen (im ganzen wurden 300 ccm gebraucht) und die Lösung durch Umschütteln mit kleinen Granaten zu beschleunigen. Die filtrierte Essigätherlösung wird mit dem gleichen Volumen absolutem Äther versetzt und ein geringer, stark gefärbter Niederschlag abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat verdampft man unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in 30 ccm Wasser und engt auf die Hälfte ein. Diese wäßrige Lösung des Gerbstoffes ist durch einen sehr geringen milchigen Niederschlag getrübt, der vielleicht durch Spuren von Chinolin verursacht ist. Sie wird in

ein Schälchen gespült und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, zuletzt im gelind erwärmten Sandbad über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Rückstand ist eine gelbe, leicht zerreibbare, amorphe Masse. Die Ausbeute betrug etwa 5.7 g oder 73% der Theorie.

Zur Reinigung haben wir das Produkt in der 5-fachen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die Flüssigkeit durch halbstündiges Schütteln mit wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat unter geringem Druck auf etwa 15 cm eingeeengt. Dann wurde die Galloyl-glucose genau so wie das Tannin bei der Reinigungsmethode 2 durch Ausschütteln der neutralisierten Lösung mit Essigäther isoliert. Ausbeute 3.8 g. Das Produkt war hellgelb. Zur Analyse wurde es fein zerrieben und bei 100° unter 10—15 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz etwa 6 Stunden getrocknet. Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel einer Pentagalloyl-glucose, $C_{41}H_{32}O_{26}$.

0.1701 g Sbst.: 0.3274 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.1949 g Sbst.: 0.3745 g CO_2 , 0.0640 g H_2O .

$C_{41}H_{32}O_{26}$ (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.49, 52.41, » 3.79, 3.67.

Aber wir müssen auch hier wieder bemerken, daß die für Tetragalloyl-glucose, $C_{34}H_{28}O_{22}$, berechneten Zahlen sehr ähnlich sind.

Trotzdem glauben wir nach allen vorliegenden Beobachtungen, daß das Präparat im wesentlichen Pentagalloyl-glucose ist.

Die Drehung wurde ebenso wie beim Tannin in etwa 1-proz. wäßriger Lösung bestimmt. 0.0311 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 2.9713 g; $d^{20} = 1.004$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 0.33° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +31.4^\circ (\pm 2^\circ)$.

Ein anderes Präparat gab folgende Werte: 0.0544 g Sbst.: Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.478 g; $d^{20} = 1.009$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 0.79° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +35.7^\circ (\pm 1^\circ)$.

Drehung in Alkohol. 0.036 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 1.6024 g; $d^{20} = 0.785$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.78° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +44.4^\circ (\pm 1^\circ)$.

In trockenem Zustand erweicht es oberhalb 150° und zersetzt sich von 160° ab unter langsamer Gasentwicklung. Tannin (nach Reinigungsmethode 3) zeigt die gleiche Erscheinung etwa 70° höher.

In den übrigen äußeren Eigenschaften ist die Galloyl-glucose dem Tannin zum Verwechseln ähnlich. Zum Vergleich führen wir folgende Beobachtungen an.

Der Geschmack ist stark adstringierend und bitter, aber nicht sauer.

In Wasser ist sie leicht löslich, und die nicht zu verdünnte Lösung trübt sich beim Abkühlen auf 0° milchig, genau so wie sorg-

fältig gereinigtes Tannin. Sie gibt ferner mit wenig *n*-Kalilauge einen starken Niederschlag, der wiederum von der entsprechenden Tannin-Fällung nicht zu unterscheiden ist.

Die 1-proz. wäßrige Lösung der Galloylglucose wird durch das gleiche Volumen 5-*n*. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrübt, und beim Abkühlen auf 0° entsteht ein reichlicher, sehr feiner, amorpher Niederschlag.

Die 1-proz. wäßrige Lösung fällt Leimlösung ungefähr ebenso stark wie das Tannin bei gleicher Konzentration.

In Alkohol ist die Galloylglucose ebenfalls leicht löslich und gibt in dieser Flüssigkeit mit Kaliumacetat ebenso wie Tannin eine starke weiße Fällung.

Versetzt man die 20-proz. alkoholische Lösung von Galloylglucose mit dem gleichen Volumen einer 10-proz. alkoholischen Arsensäure-Lösung, so gesteht die Flüssigkeit in einigen Sekunden zu einer klaren, steifen Gallerte. Beim Tannin tritt diese Erscheinung nach der Beobachtung von Walden¹⁾ schon bei halb so konzentrierten Lösungen ein.

Die Ähnlichkeit der Galloylglucose mit dem Tannin erstreckt sich ferner auf die Löslichkeit in den sonstigen organischen Solvenzien, ausgenommen Äther, in dem es sich in der Wärme viel leichter als Tannin löst, ferner auf die Färbung mit Eisenchlorid und endlich auf die Fällungen mit wäßrigen Lösungen von Pyridin, Brucin, Chinin-acetat und Chinolin-acetat. Ein kleiner Unterschied ergibt sich dagegen in der Acidität. Sie ist bei der Galloylglucose etwas größer. Wir fanden sie unter den für Tannin früher angegebenen Bedingungen zwischen 9 und 13 cem $\frac{1}{10}$ -Natronlauge für 1 g Substanz. Die Zahlen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, weil die Versuche mit sehr kleinen Mengen angestellt werden mußten.

Die Hydrolyse wurde genau wie beim Tannin, aber nur mit je 1 g Substanz ausgeführt. Dadurch erklärt sich der erhebliche Verlust. Aber die Zahlen genügen doch zum Beweise, daß die Spaltung hier ungefähr in gleicher Art wie beim Tannin vonstatten geht.

Dauer der Hy- drolyse in Stunden	% Gal- lussaure wasser- frei	% Gerb- stoffrest	% Glucose				Summe
			polari- metrisch	titri- metrisch	gravi- metrisch	Durch- schnitt	
6	39	30	0.9	1.1–1.4		1.1	70
72	72	5	5.5	6.6	7.5	6.5	83.5

¹⁾ B. 31, 3173 [1898].

Das aus dem Zucker dargestellte Phenylglucosazon zeigte den gewöhnlichen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt.

Penta-[*p*-carbomethoxy-oxybenzoyl]-glucose.

1 g fein gesiebte Glucose, 7.2 g *p*-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid (6 Mol.), 4.3 g Chinolin (6 Mol.) und 5 ccm Chloroform werden nach anfänglicher Kühlung 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Die klare, hellgelbe Flüssigkeit bleibt noch 12 Stunden stehen, wird dann mit 20 ccm Chloroform verdünnt und zur Entfernung des Chinolins 5-mal mit je 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nachdem noch mit Wasser gewaschen ist, versetzt man die Chloroformlösung jetzt mit etwa 100 ccm Ligroin, wobei ein weißes, zähes Harz fällt. Dieses wird nach Abgießen der Mutterlauge zunächst nochmals mit Ligroin, dann mehrmals mit etwa 20 ccm Methylalkohol zuerst in der Kälte und später in gelinder Wärme sorgfältig verrührt. Schließlich wiederholt man diese Operation erst mit Wasser von 40° und dann von 60°. Das Produkt ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur harte, leicht zerreibbare Masse.

Zur Reinigung haben wir diese 5 g in 30 ccm Essigäther gelöst, mit 30 ccm Äther verdünnt, die etwas trübe Lösung mit Tierkohle geklärt, dann mit 10-proz. Schwefelsäure wiederholt ausgeschüttelt und schließlich mit Wasser sorgfältig gewaschen. Nachdem die Lösung nun auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt war, fiel beim Eingießen in überschüssigen Petroläther ein flockiger Niederschlag aus. Er wurde mit Methylalkohol erst in der Kälte, dann unter gelinder Erwärmung durchgearbeitet und diese Behandlung schließlich mit warmem Wasser wiederholt. Das beim Erkalten sofort erstarrende Produkt wurde gut zerrieben und mit Wasser gewaschen.

Zur Analyse war 3 Stunden bei 56° unter 10–15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1522 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₅₁H₄₂O₂₆ (1070.34). Ber. C 57.18, H 3.96.

Gef. » 57.34, » 3.81.

Auch hier ist der Unterschied von der Tetra-[carbomethoxy-oxybenzoyl]-verbindung gering, denn die Formel C₄₂H₃₆O₂₂ (892.29) verlangt

C 56.48, H 4.07.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Acetylenetrachlorid. 0.0892 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 4.2525 g, $d^{20}_D = 1.582$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3.32° nach rechts. Mithin $[\alpha]^{20}_D = +100.00^\circ (\pm 0.7^\circ)$.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, schwer in Äther, heißem Alkohol und Methylalkohol,

äußerst schwer in heißem Ligroin. In Wasser ist sie praktisch unlöslich.

Penta-[*p*-oxy-benzoyl]-glucose.

Zur Lösung von 5 g Carbomethoxy-Verbindung in 50 ccm Aceton fügt man 30 ccm 2-*n*. Natronlauge und hält die Temperatur genau bei 20°. Es bilden sich 2 Schichten, die sich bei kräftigem Schütteln in etwa 15 Minuten mischen, während ein krystallinischer Niederschlag von Natriumsalzen entsteht. Diese werden nach Abgießen der Flüssigkeit in 50 ccm Wasser gelöst, der Mutterlauge wieder zugefügt und die klare Mischung noch 45 Minuten bei 20° gehalten. Jetzt wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt und das Aceton unter sehr geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Hierbei fällt die in Wasser sehr schwer lösliche Oxybenzoyl-glucose als harzige Masse aus. Sie wird mit etwa 30 ccm Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gut gewaschen, schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Gießt man jetzt die Mischung unter Rühren in 300 ccm Petroläther, so fällt das Produkt in kaum gelben, leichten Flocken aus. Ausbeute 2.25 g oder 62 % d. Th.

Zur Analyse wurde unter 10—15 mm Druck über Phosphor-pentoxyd erst bei 99°, dann bei 106° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ein letzter, ganz geringer Gewichtsverlust trat ein, als die Temperatur auf 135° gesteigert wurde; hierbei begann die Masse etwas zu sintern.

0.1739 g Sbst.: 0.3999 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₁₆ (780.26). Ber. C 63.06, H 4.13.

Gef. » 62.72, » 4.28.

Die Analyse spricht hier deutlich für die Formel der Penta-oxybenzoyl-glucose, denn die Tetraoxybenzoylglucose verlangt merklich weniger Kohlenstoff.

C₃₄H₂₈O₁₄ (660.22). Ber. C 61.80, H 4.27.

Zur Bestimmung der Drehung wurden 0.0855 g der zur Analyse getrockneten Substanz in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 1.6575 g, $d^{20}_D = 0.811$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.20° nach rechts. Mithin $[\alpha]^{20}_D = +124.3^\circ (\pm 0.4^\circ)$.

Ein anderes Präparat gab: 0.0861 g Sbst., Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.7257 g, $d^{12}_D = 0.8157$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 12° und Natriumlicht 5.24° nach rechts. Mithin $[\alpha]^{12}_D = +128.8^\circ (\pm 0.4^\circ)$.

Die Substanz löst sich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther, in der Kälte etwas schwerer in Äther, sehr schwer in heißem Chloroform, Benzol und Wasser.

Von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte mit gelber Farbe gelöst und durch Kohlensäure wieder als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt.

Tetra-[tricarbomethoxy-galloyl]- α -methylglucosid.

1 g feingepulvertes, trocknes α -Methylglucosid, 8.4 g Tricarbo-methoxy-galloylchlorid (4.5 Mol.), 2.9 g Chinolin und 5 ccm Chloroform wurden geschüttelt. Bereits nach wenigen Stunden war Lösung eingetreten; das Gemisch blieb noch 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verdünnen mit 15 ccm Chloroform wurde es genau wie Penta-[*p*-carbomethoxy-oxybenzoyl]-glucose aufgearbeitet und lieferte 6.7 g eines rein weißen, chinolinfreien Produktes.

Zur Analyse war unter 10—15 mm bei 76° über Phosphorpent-oxyd getrocknet.

0.1608 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₅₉H₅₄O₄₆ (1498.43). Ber. C 47.25, H 3.63.

Gef. » 46.95. » 3.53.

Die Analyse ist hier allerdings wenig maßgebend, da Tri-[tricarbomethoxy-galloyl]-methylglucosid, C₄₆H₄₄O₃₆ (1172.35), fast die gleichen Werte verlangt: C 47.08, H 3.78.

In den äußeren Eigenschaften ist die Substanz der Carbomethoxy-galloyl-glucose sehr ähnlich.

Die Drehung wurde in Acetylentetrachlorid bestimmt. 0.1977 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 3.2377 g; $d_{20} = 1.577$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.69° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +48.70 (\pm 0.2^\circ)$.

Galloyl- α -methylglucosid.

10 g Carbomethoxy-Verbindung wurden genau wie Penta-[tricarbo-methoxy-galloyl]-glucose verseift, zum Schluß aber die fast neutrale, wäßrige Lösung nicht zur Trockne gebracht, sondern nur auf etwa 10 ccm konzentriert und mit insgesamt 300 ccm Essigäther in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde mit wenig Wasser, dann mit wenig verdünnter Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen. Die fast farblose Essigätherlösung wurde unter vermindertem Druck verdampft, der zurückbleibende Sirup in 20 ccm Wasser gelöst, dieses auf die Hälfte eingengt und der hellgelbe Sirup im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3.7 g oder 69 % der Theorie. Das Produkt war eine sehr helle, amorphe Masse. Es löste sich in Wasser mit sehr geringer Trübung, die aber durch Tierkohle leicht zu entfernen war.

Für die Analyse war bei 106° und 10—15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1864 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₃₅H₃₀O₂₂ (802.24). Ber. C 52.35, H 3.77.

Gef. » 52.67, » 4.12.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt. 0.076 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 1.8048 g; $d_{20} = 1.017$; Drehung bei 20° und Natriumlicht 1.13° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +26.39^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

In trockenem Zustand erweicht das Tetragalloyl-methylglucosid von etwa 130° an und zersetzt sich von 140° ab unter langsamer Gasentwicklung.

Mit Arsensäure zeigt es bei genügender Konzentration der alkoholischen Lösung die bei der Pentagalloyl-glucose beschriebene Erscheinung.

In Geschmack, sämtlichen Fällungserscheinungen und der Löslichkeit gleicht es sehr der Pentagalloyl-glucose.

Tri-[tricarbomethoxy-galloyl]-glycerin.

Zu einer Mischung von 1 g wasserfreiem und unter 10—15 mm destilliertem Glycerin und 4.5 g Chinolin (3¼ Mol.) fügt man die Lösung von 12.7 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid (3⅓ Mol.) in 20 ccm Chloroform. Nach anfänglicher Kühlung wird 14 Stunden auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Die hellgelbe Lösung wurde zur Entfernung des Chinolins genau so verarbeitet, wie bei Penta-[*p*-carbomethoxy-oxybenzoyl]-glucose angegeben ist. Ausbeute 9.4 g oder 81 % der Theorie. Das Produkt war eine farblose, spröde Masse, die ohne weitere Reinigung zur Analyse bei 56° unter 10—15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Dabei fing es schon an, schwach zu sintern.

0.1587 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0543 g H₂O.

C₄₂H₃₈O₃₃ (1070.29). Ber. C 47.09, H 3.58.

Gef. » 47.52, » 3.83.

Die Substanz unterscheidet sich von dem Glucose-Derivat durch die leichtere Schmelzbarkeit, gleicht ihr aber in den Löslichkeitsverhältnissen.

Durch Verseifung mit Alkali in Acetonlösung haben wir daraus ein Präparat erhalten, das wahrscheinlich Trigalloyl-glycerin ist und der Galloyl-glucose in vieler Beziehung, namentlich in den zahlreichen Fällungsreaktionen, außerordentlich gleicht. Wir hoffen, darüber bald entscheidende Angaben machen zu können.

125. C. Harries: Zur Kenntnis der Bestandteile des Ozons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. März 1912.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung über das Verhalten des Ozons gegenüber der konzentrierten Schwefelsäure¹⁾ habe ich am Schluß die Ansicht ausgesprochen, daß die sogenannte katalytische Zersetzung des Ozons durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure zunächst auf der Zerstörung des Oxozone (O_4) beruhe.

Die Vermutung, daß das Ozon möglicherweise ein Gemenge sei, habe ich schon mehrfach geäußert, indessen glaubte ich, daß im gewöhnlichen 12–14-prozentigen Ozon verhältnismäßig wenig von dem Oxozone enthalten wäre, und daß eine Verflüssigung des Rohozons nötig sei, um den Gehalt an Oxozone anzureichern²⁾.

Nun hat aber neulich A. Kailan³⁾ darauf hingewiesen, daß, wenn das Oxozone, wie ich⁴⁾ es als möglich hingestellt habe, nach der Gleichung $O_4 = O_2 + O' + O'$ reagiere, man beim Titrieren mit JK ganz dieselben Werte wie gravimetrisch erhalten müsse, denn 2 O_3 würden bei beiden Methoden genau 1 Mol. O_4 vortäuschen. Wenn dies richtig ist, so ergibt sich daraus die Möglichkeit, daß das O_4 im O_3 immer vorhanden ist, wenn es auch nach den üblichen Methoden bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Erst bei hohen Konzentrationen treten bei beiden analytischen Methoden Abweichungen hervor, die auf einen andersartigen Zerfall des O_4 hindeuten⁵⁾.

Ein anderer Umstand, der die Kenntnis verhinderte, daß das gewöhnliche Ozon ein Gemisch sei, war der, daß man mit geringprozentigem, mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenem Ozon von der Ölsäure⁶⁾ aus nach Überschreitung der einfachen Absättigung der Doppelbindung zu einem Derivat gelangte, in dem mehr als O_3 , nämlich O_4 angelagert war. Dies schien darauf hinzuweisen, daß es ganz gleichgültig für die Wirkung sei, ob man vor der Behandlung der ungesättigten Körper das Ozon durch Natronlauge und Schwefelsäure leitet oder nicht.

Wie nun neuere Untersuchungen gezeigt haben, ist diese Annahme nicht richtig, und man geht wohl nicht fehl, den Grund des abwei-

¹⁾ Z. El. Ch. **18**, 130 [1912].²⁾ Z. El. Ch. **17**, 63 [1911]; vergl. auch Ladenburg jun. und E. Lehmann, Ber. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft **4**, 106 [1906].³⁾ Z. El. Ch. **17**, 966 [1911]. ⁴⁾ Ibid. loc. cit.⁵⁾ Harries, Z. El. Ch. loc. cit.⁶⁾ Harries und Frank, B. **42**, 447 [1908].

chenden Verhaltens der Ölsäure und verwandter Verbindungen in dem Vorhandensein eines Carbonyls zu suchen, welches das vierte O addiert.

Ich hatte zwar bald erkannt, daß es für die Beurteilung der Reaktion des Ozons mit ungesättigten Verbindungen darauf ankomme, möglichst einfache Kohlenwasserstoffe heranzuziehen. Aber bei dem Studium der Ozonide der niederen Olefine war man in experimenteller Beziehung auf so große Schwierigkeiten gestoßen, daß sich zunächst keine rechte Klarheit gewinnen ließ. Der erste Erfolg¹⁾ war die Entdeckung des normalen Äthylen-ozonids vermittels mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenen Ozons; aber damals mußte ich immer noch im Zweifel sein, ob die Möglichkeit der Isolierung der Verbindung $C_2H_4O_3$ nur der geringeren oxydierenden Wirkung des ca. 7-prozentigen Ozons zuzuschreiben sei, oder ob sie durch die Entfernung des Oxozone erzielt werde. Bei der Ozonisierung des Propylens²⁾ mit 12—14-procentigem Ozon war nämlich das Propylen-oxozonid entstanden. Die furchtbar explosiven Eigenschaften dieser Substanzen verhinderten ihr eingehendes Studium.

Da nun seit langem die Beobachtung gemacht worden ist, daß aliphatische Verbindungen mit der Vinylgruppe $H_2C:C<$ bei der Ozonisierung besonders zu Explosionen neigen, weniger aber die Äthylidengruppe $CH_3.C:C<$ hierzu Veranlassung gibt, so übertrug ich Hrn. Fritz Evers die Aufgabe, das symmetrische Butylen, $CH_3.CH:CH.CH_3$, auf sein Verhalten gegen Ozon zu untersuchen. Hier ist es gelungen, nunmehr vollständige Klarheit über den Reaktionsverlauf des Ozons mit den aliphatischen Olefinen zu schaffen und die scheinbar bei früheren Arbeiten auftretenden Widersprüche aufzuhellen³⁾. Es ist festgestellt worden, daß das Butylen zwei Arten von Ozoniden bildet. Erstens liefert es mit durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenem (6—8-prozentigem) Ozon das normale monomere Ozonid, $CH_3.CH-CH.CH_3$, ein dünnflüssiges, $O.O.O$

im Vakuum niedrig siedendes Öl, daneben ein dimeres Produkt $(CH_3.CH.CH.CH_3)_2$ von zäher Sirup-Konsistenz, nicht destillierbar.



¹⁾ Harries und Koetschau, B. **42**, 3305 [1909].

²⁾ Harries und Haeffner, A. **374**, 335 [1910].

³⁾ Vergl. auch Riedl von Riedenstein, Über die Ozonide des Allylbenzols und verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss., Kiel 1911.

Zweitens mit 14-proz. Ozon¹⁾ ein Gemenge von normalem Ozonid und Oxoazonid, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_4}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, ein dünnflüssiges, im Vakuum

destillierbares Oel, daneben das dimere Oxoazonid, $(\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}_4}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3)_2$,

ein dickflüssiges Oel, nicht destillierbar.

Nun aber die Hauptsache: Das normale monomere Ozonid bleibt nach der Isolierung bei Weiterbehandlung mit starkem Ozon unverändert. Daraus kann man folgern, daß das monomere O_4 -Ozonid durch eine Beimengung des gewöhnlichen 14-proz. Ozons entstehen muß, die durch Natronlauge und Schwefelsäure zerstört wird.

Weiter geht daraus hervor, daß es sehr schwierig oder unmöglich ist, ein reines Butylen-oxoazonid zu erhalten, weil O_3 und O_4 wenigstens für das Butylen eine nicht genügend verschiedene Geschwindigkeit in der Absättigung der Doppelbildung besitzen. Bei anderen Körpern, besonders bei cyclischen, scheint dies allerdings anders zu sein. Dagegen hat sich der Umstand, daß man ein reines dimeres Butylen-oxoazonid als Endprodukt der Ozonisation gewinnen kann, dadurch erklären lassen, daß das dimere normale Butylen-ozonid bei der Weiterbehandlung mit Ozon in das dimere Oxoazonid übergeführt wird.

Die Einzelheiten der Untersuchung werden später erscheinen, ich habe ihre Hauptergebnisse hier nur kurz mitgeteilt, weil sie Anregung für die folgenden neuen experimentellen Befunde gegeben haben.

Was nun die Zusammensetzung des gewöhnlichen Ozons angeht, so möchte ich aus den jetzigen Erfahrungen schließen, daß im 11—14-proz. Ozon, welches in parallel geschalteten Berthelot-Röhren bei einer sek. Spannung von ca. 8200 Volt und einer Frequenz des Wechselstroms von 100 Sekunden-Perioden erzeugt wird, etwa $\frac{1}{3}$ Oxoazon enthalten ist. Denn durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure werden von 14% 4,7% bei 15 l Stundengeschwindigkeit, von 11% 6,2% bei 10 l Stundengeschwindigkeit zerstört²⁾. Es ist aber kaum anzunehmen, daß bei dieser Operation eine quantitative Trennung der beiden Gase erfolgt, wahrscheinlich wird auch immer etwas O_3 gleichzeitig katalytisch zersetzt werden. Bei 4 neben einander geschalteten Berthelot-Röhren erhält man unter sonst gleichen Bedingungen wie oben angegeben etwa 5—6% Ozon, die auf 3—4% durch Natronlauge und Schwefelsäure heruntergedrückt werden. In diesem

¹⁾ Unter 14-proz. oder starkem Ozon ist im Folgenden stets ein Gasgemisch gemeint, das mit Schwefelsäure und Natronlauge nicht gereinigt war.

²⁾ Z. El. Ch. 18, 130 [1912].

Ozon kann aber nicht soviel Oxozone enthalten sein, wie der Zersetzung entspricht, denn die mit dem rohen Ozongemisch bereiteten Ozonide stimmen oft ganz gut mit den für die normalen Derivate berechneten Werten überein.

Vielleicht lassen sich aus dem Gehalt von Oxozone die merkwürdigen Abweichungen erklären, die man beobachtet, wenn man das gewöhnliche Ozon vor dem Titrieren nicht in neutrale, sondern in angesäuerte Jodkaliumlösung einleitet, wie Ladenburg und Quasig gefunden haben. Hiermit werde ich mich jetzt näher beschäftigen. Ich hoffe auch, einen Körper zu finden, der eine besondere Verwandtschaft zum Oxozone besitzt, nur dieses aus dem Rohozon aufnimmt und so den Gehalt an demselben genau bestimmen läßt.

Wenn die Beobachtung richtig ist, daß aus 12—14-proz. Ozon durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure das Oxozone entfernt werden kann, so müssen sich aus allen den Verbindungen, welche bisher bei der Ozonisation Oxozone oder Gemenge von O_3 - und O_4 -Ozoniden geliefert haben, mit gewaschenem Ozon normale Ozonide gewinnen lassen. Ich erinnere hier an die Untersuchungen über das Tetrahydro-benzol und das Pinen, weiter über das Citronellol, das Terpeneol und das Cholesterin.

Beim Tetrahydro-benzol¹⁾ war festgestellt worden, daß ein großer Teil in ein festes Ozonid übergeführt werden kann, welches je nachdem man in Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff ozonisirt hatte, etwas mehr oder weniger auf die Anlagerung von O_3 oder O_4 hindeutete. Aber selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren der Produkte konnten auf das normale Ozonid genau stimmende Werte nicht erhalten werden. Jetzt ist durch Hrn. Seitz in Hexan mit gewaschenem Ozon ein festes Ozonid gewonnen worden, welches, ohne umkrystallisiert zu werden, sehr scharf auf $C_6H_{10}O_3$ stimmende Werte lieferte. Im übrigen hat sich herausgestellt, daß die festen Verbindungen wahrscheinlich den dimeren Butylen-oxoniden und -oxozoniden entsprechen, während die öligen monomer sind. Alles genau wie beim Butylen. Die gleichen Resultate ergaben sich beim Pinen²⁾, wo nunmehr die Analyse des festen Ozonids die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ bestätigt.

Weiter waren früher beim Citronellol³⁾ und Terpeneol⁴⁾ Ozonide erhalten worden, die auf die Anlagerung von fünf Sauerstoff-

¹⁾ Harries und H. Neresheimer, B. **39**, 2846 [1906]. Harries und v. Splava-Neyman, ibid. **41**, 3552 [1908].

²⁾ Harries und H. Neresheimer, B. **41**, 38 [1908].

³⁾ Harries und Himmelmann, B. **41**, 2187 [1908].

⁴⁾ H. Neresheimer, Inaug.-Diss., Kiel 1907.

atomen hinwiesen, oder aber man mußte die Annahme machen, daß durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden sei und dieser dann 2 Mol. Ozon gebunden habe. Jetzt zeigte sich, daß man ganz glatt normale Ozonide aus diesen Verbindungen gewinnen kann, wenn man nach den neuen Prinzipien arbeitet.

Auch beim Cholesterin liegen einander widersprechende Ansichten vor. Doré und Gardner¹⁾ erhalten in Chloroform ein normales Monozonid; sie scheinen allerdings das Produkt nicht analysiert zu haben. Diels²⁾ findet dagegen Anlagerung von 4 O. Molinari und Fenaroli³⁾ behaupten, daß Phytosterin 2 Mol. Ozon addiere.

Wir haben diese Untersuchungen nachgearbeitet und können zunächst nur die Befunde von Diels bestätigen. Wenn man wie Doré und Gardner und Diels in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit 6-proz. gewaschenem Ozon ozonisiert, erhält man bei der Analyse des nicht umgelösten Produkts fast genau die gleichen Zahlen, wie sie von Diels gefunden worden sind. Indessen würden diese nach unserer Meinung auf ein Produkt hinweisen, welches sich durch Wasserabspaltung aus Cholesterin und Absättigung des zweifach ungesättigten Cholesterylens mit 2 Mol. O₃ gebildet hat, also statt C₂₇H₄₅(OH)O₃ C₂₇H₄₄O₆.

Da nun Tschugaeff und Kock⁴⁾ in einer kürzlich erschienenen Abhandlung auf die vielen Unstimmigkeiten hingewiesen haben, welche sich aus der Deutung des Verhaltens des Cholesterins bei der Oxydation mit Ozon gegenüber anderen Beobachtungen ergeben, erschien es von Wichtigkeit, dieses Gebiet näher aufzuklären. Daher wurde von Hrn. Seitz das Cholesterin in ganz verdünnter Lösung mit gewaschenem 6—8-proz. Ozon behandelt, wobei er ein Produkt erhielt, welches genau ein Molekül O₃ für die Formel C₂₇H₄₅.OH aufgenommen hat. Also hiernach bestätigen sich die Schlußfolgerungen, welche Tschugaeff aus dem Brechungsvermögen des Cholesterins gezogen hat, daß es nur eine Doppelbildung enthält.

Endlich ist unter den neuen Gesichtspunkten auch der Kautschuk untersucht worden. Als ich die Ozonisation dieses Kohlenwasserstoffes vor nunmehr 8—9 Jahren studierte, benutzte ich einen Ozonapparat mit 4 Röhren, der nur ca. 6-proz. Ozon erzeugte. Damals⁵⁾ wurden mit dem erhaltenen dicken Sirup, der manchmal glasig erstarrte, recht genau auf die Anlagerung von 2 Mol. O₃ stimmende Werte erhalten.

¹⁾ P. Ch. S. **21**, 123 [1908].

²⁾ B. **41**, 2596 [1908].

³⁾ B. **41**, 2785 [1908].

⁴⁾ A. **375**, 352 [1911].

⁵⁾ B. **37**, 2708 [1904]; **38**, 1197 [1905].

Bei der Spaltung mit Wasser erhielt ich ca. $\frac{2}{3}$ an Lävulinaldehyd und $\frac{1}{3}$ an Lävulinsäure. Später ist mir oft aufgefallen, daß das wiederholt bereitete Ozonid dünner flüssig war und bei der Spaltung mehr Säure als Aldehyd lieferte. Nach den neuen Gesichtspunkten unternommene Kontrollversuche lieferten jetzt die Erklärung. Mit 6—8-proz. gewaschenem Ozon erhält man das Kautschuk-diozonid $C_{10}H_{16}O_6$, einen dicken, zähen Sirup, beim Behandeln mit 12—14-proz. Ozon dagegen das Kautschuk-dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$, welches etwas dünnflüssiger und auch etwas löslicher ist. Bei der Spaltung mit Wasser geben sie ganz verschiedene Werte an Aldehyd und Säure im vorher besprochenen Sinne.

Experimentelles.

Über die normalen Ozonide des Cyclohexens, Pinens, Citronellols, Terpeneols und Cholesterins.

(Bearbeitet von Richard Seitz.)

Für alle Versuche wurde das gleiche Ozon benutzt, nämlich ein Ozonstrom von 11—14 %, der je nach der Geschwindigkeit des Durchleitens durch 5-proz. Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure auf 4.8—9.3 % Ozon heruntergesetzt wurde.

I. Cyclohexen. 4 g Cyclohexen, in 80 ccm Hexan gelöst, setzten nach dem Ozonisieren 3.7 g festes weißes Ozonid ab, welches nach dem Waschen mit Äther und dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 60—65° schmolz. Das Ozonid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber etwas (1:50) von Chloroform aufgenommen.

0.1306 g Subst.: 0.2634 g CO_2 , 0.0898 g H_2O .

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 55.01, » 7.69.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. » 49.30, » 6.90.

Wahrscheinlich entspricht dieser Körper dem dimeren normalen Butylenozonid; wegen seiner Schwerlöslichkeit konnten Molekularbestimmungen nicht ausgeführt werden, indessen bleibt es bei der Weiterbehandlung mit starkem Ozon fast unverändert. Aus dem Hexan und dem Waschäther können nach dem Abdampfen im Vakuum 2.7 g öliges Ozonid gewonnen werden, von dem ein Teil im Vakuum unter 12 mm Druck bei ca. 59—60° als ein wasserhelles, stechend campherartig riechendes Liquidum übergeht. Es ist das normale monomere Cyclohexen-ozonid.

II. Pinen (Fraktion 159—160° Normaldruck). 9 g Pinen in 50 ccm Hexan schieden 1.3 g festes Ozonid aus, welche ebenso mit Äther gewaschen und getrocknet wurden.

0.1279 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.18, H 8.76.

Gef. » 64.13, » 8.93.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. » 60.00, » 8.00.

H. Neresheimer hatte nahe an O₄ liegende Werte gefunden. Die Analyse des öligen Anteils ergab in Bestätigung der Befunde von Neresheimer für ein normales O₃-Ozonid stimmende Werte. Das letztere, wahrscheinlich das Monomere, soll noch näher untersucht werden.

III. Terpeneol. 2 g krystallisiertes Terpeneol von Schimmel, in 100 ccm Hexan gelöst, schieden beim Ozonisieren eine feste, weiße Masse aus, von der das Lösungsmittel dekantiert werden konnte. Durch Auflösen in wenig Äther und Fällen mit Petroläther wurde eine weiße, spröde, bei langem Trocknen etwas klebrig werdende Substanz gewonnen, die wenig explosiv ist und von fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Hexan leicht aufgenommen wird.

0.1262 g Sbst.: 0.2754 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₁₀H₁₇(OH)O₃. Ber. C 59.37, H 8.97.

Gef. » 59.52, » 8.89.

H. Neresheimer¹⁾ hatte in Chloroform ozonisiert und dabei ein öliges Ozonid erhalten, welches ganz verschieden von dem eben beschriebenen war und bei der Analyse fast genau auf die Formel C₁₀H₁₆O₆ stimmende Werte ergab. Es war also jedenfalls 1 Mol. Wasser abgespalten und das dadurch entstandene Menthadien weiter ozonisiert worden.

IV. Citronellol. 5 g Citronellol (Sdp. 112—115° bei 12 mm Druck) wurden in 150 ccm Hexan ozonisiert, dabei schied sich ein dickflüssiges, farbloses Öl ab, welches wie vorher vom Hexan getrennt wurde. Die Menge betrug 6.3 g, aus dem Hexan konnten durch Eindampfen noch weitere 1.5 g gewonnen werden. Zur Reinigung wurde es einmal aus absolutem Äther-Petroläther umgefällt. Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, schwerer in Eisessig, Benzol, Alkohol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Es explodiert nicht.

0.1278 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₁₀H₁₉(OH)O₃. Ber. C 58.78, H 9.87.

Gef. » 58.69, » 9.96.

Himmelman hatte beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff auf die Formel C₁₀H₂₀O₆ genau stimmende Werte erhalten, die ebenfalls darauf hindeuten, daß eine Wasserabspaltung eingetreten war.

¹⁾ Inaug.-Diss., Kiel 1907, S. 34.

V. Cholesterin. a) In Tetrachlorkohlenstoff. 2 g Cholesterin wurden in 50 ccm gelöst und ozonisiert; die Lösung schied nach dem Sättigen auf Zusatz von Petroläther ein feines, weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches nach dem Trocknen im Vakuum folgende Zahlen lieferte:

0.1254 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₂₇H₄₄O₆. Ber. C 69.20, H 9.55.

Gef. » 69.20, » 9.86.

C₂₇H₄₅(OH)O₃. Ber. » 74.59, » 10.68.

Die Werte stimmen mit den von Diels vor dem Umlösen gelöst gefundenen überein.

b) In Hexan. 1 g Cholesterin wurde in 80 ccm Hexan gelöst und ozonisiert. Hierbei schied sich ein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches, ohne weitere Reinigung im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0.1278 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

C₂₇H₄₅(OH)O₃. Ber. C 74.59, H 10.68.

Gef. » 74.09, » 10.79.

Wir beabsichtigen, dieses Cholesterin-ozonid noch näher zu untersuchen.

Zur Kenntnis der Kautschuk-ozonide.

(Bearbeitet von Fr tz Hagedorn)

Wie sich herausgestellt hat, bildet der gereinigte natürliche Parakautschuk zwei ganz verschiedene Ozonide, je nachdem man ihn in Chloroform mit gewaschenem, ca. 8-prozentigem oder starkem, 14-prozentigem Ozon behandelt.

I. Normales Kautschuk-diozonid, C₁₀H₁₆O₆. Dies ist früher schon genau beschrieben worden, zum Vergleich wurde es nochmals mit gewaschenem Ozon hergestellt.

Eigenschaften wie früher angegeben, dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, dicker, sehr zäher Sirup, löslich in Äther, unlöslich in Hexan.

0.1541 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0949 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.72, H 6.90.

Gef. » 49.52, » 7.11.

Molbestimmung: 26.43 g Eisessig, 0.2386 g Sbst., 0.171 Depression.

Mol.-Gew. Ber. 232. Gef. 206.

II. Kautschuk-dioxozonid, C₁₀H₁₆O₈. Wird der Kautschuk mit 14-prozentigem Ozon behandelt, so gewinnt man nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode nach dreimaligem Umlösen aus Essigester-Petroläther ein dickflüssiges Öl, welches etwas leichter von allen Lösungsmitteln als das vorhin beschriebene Diozonid aufgenom-

men wird. Sonst ist es diesem aber sehr ähnlich. Bei der Analyse erhält man aber abweichende Werte, die besser auf die Formel $C_{10}H_{16}O_8$ stimmen.

0.1539 g Sbst.: 0.2643 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1262 g Sbst.: 0.2159 g CO_2 , 0.0686 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_8$. Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 46.84, 46.66, » 6.61, 6.08.

Bei der Spaltung mit Wasser verhalten sich die beiden Substanzen sehr ähnlich; es wurden molekulare Mengen in 100 ccm Wasser gekocht und auf ihre Spaltungsgeschwindigkeit verglichen¹⁾.

Von 11.6 g Diozonid wurden in einer Viertelstunde zersetzt 11.15 g, in der zweiten 11.4 g.

Von 13.2 g Dioxozonid wurden in einer Viertelstunde zersetzt 12.8 g, in der zweiten 12.9; hieraus ergeben sich fast identische Spaltungskurven.

Nach dem Erhitzen wurden die Spaltungsprodukte nach der früher beschriebenen Methode quantitativ bestimmt, hierbei erhielt man aber folgende Resultate:

für $C_{10}H_{16}O_6$		für $C_{10}H_{16}O_8$	
Lävulinaldehyd	4.0 g	Aldehyd	2.8 g
Lävulinsäure im V. destilliert	3.0 »	Säure im Vakuum destilliert	4.0 »
Superoxyd und Harz	2.2 »	Superoxyd und Harz	2.2 »
Summa	9.2 g	Summa	9.0 g
Angewandt	11.6 g	Angewandt	13.2 g
Abzüglich Verlust an Sauerstoff durch Bildung von Aldehyd usw.		desgl.	
berechnet	0.8 »	berechnet	2.3 »
verbleibt Gesamtverlust	1.6 g	desgl.	1.9 g

Der Gesamtverlust ist in beiden Fällen hauptsächlich auf Konto des Lävulinaldehyds zu setzen, dessen Bestimmung mit Hilfe von Phenylhydrazin als Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin in verdünnter Lösung nur auf ca. 80% genau ist. Es sei noch erwähnt, daß der künstliche Kautschuk ganz dieselben Spaltungskurven und Spaltungsmengen wie der natürliche liefert.

Wir behalten uns vor, ausführlicher auf diese Befunde zurückzukommen.

¹⁾ Harries und von Splava-Neyman, B. loc. cit.

126. Franz Feist: Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden.

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Aus den seit langem bekannten¹⁾ Kondensationsprodukten des Chlorals mit Säureamiden bzw. Urethanen vom Typus $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{X}$ hat Moscheles²⁾, durch Behandlung mit äquivalenten Mengen Natronlauge und Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, Anhydro-Verbindungen hergestellt, welche nach seiner Angabe ein Molekül Wasser weniger als die Ausgangsprodukte enthalten. Er beschrieb folgende derartige Verbindungen:

$\text{CCl}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5$,	Schmp. (nach Moscheles)	143°,
$\text{CCl}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{CO}\cdot\text{H}$,	»	193°,
$\text{CCl}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,	»	207°,
$\text{CCl}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,	Zersetzungspunkt	142°.

Von diesen ist später das Anhydro-Chloral-urethan am eingehendsten untersucht worden. Zunächst suchte Hantzsch³⁾ ein Stereoisomeres desselben zu finden, um auch in dieser Körpergruppe mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung das nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie mögliche Auftreten geometrischer Isomerie zu bestätigen. Seine Versuche blieben indessen resultatlos. Später hat Diels⁴⁾ das Anhydro-chloralurethan bearbeitet und seine und seiner Mitarbeiter Resultate in zwei interessanten Abhandlungen niedergelegt. Sie erklärten, die Bildung des Anhydro-chloralurethans verlaufe so, daß aus dem primären Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid zunächst die Acetylverbindung $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5$ entstehe, welche dann sofort in alkalischer Lösung, unter Natriumacetatbildung, in $\text{CCl}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5$ übergehe. Letztere Formel stützte Diels durch eine Reihe von Additionsreaktionen an die C:N-Doppelbindung. So erhielt er mit Natriumalkoholat die Alkyläther der primären Hydroxylverbindung $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5$. Ebenso ließen sich Kalium-malonester und Natriumurethan unter Bildung von



addieren. Alle Produkte wurden durch vollständige Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt.

¹⁾ Bischoff, B. **7**, 631 [1874]. ²⁾ Moscheles, B. **24**, 1803 [1891].

³⁾ Hantzsch, B. **27**, 1248 [1894].

⁴⁾ Diels und Seib, B. **42**, 4062 [1909]; Diels und Gukassianz, B. **43**, 3314 [1910].

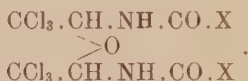
Nun hatte ich mich, ehe die erste Dielssche Arbeit erschien, ebenfalls mit dem Anhydro-chloralurethan beschäftigt und hatte es mit leichter Mühe in eine isomere Verbindung umwandeln können. Durch liebenswürdiges Entgegenkommen des Hrn. Diels wurde das Arbeitsgebiet zwischen uns derart geteilt, daß Diels die Additions- bzw. Kondensations-Reaktionen des Anhydro-chloralurethans weiter bearbeiten sollte, während mir das Studium der neu aufgefundenen Isomerieverhältnisse reserviert blieb. Diese mehrfach durch andere Arbeiten unterbrochene Untersuchung ist jetzt zu einem gewissen Abschnitt gelangt und hat unerwartete Resultate ergeben.

Die Umwandlung des in reinem Zustand bei 149—150° schmelzenden Anhydro-Chloral-urethans in ein bei 164—165° schmelzendes Isomeres ließ ja zunächst die Erwartung berechtigt erscheinen, daß jetzt die *cis-trans*-Isomerie bei dieser Verbindung nachgewiesen sei. Nun war es merkwürdig, daß in der ganzen Literatur nur eine einzige, noch dazu unvollständige Analyse des Anhydro-chloralurethans — Moscheles bestimmte C, H und N — publiziert ist. Auf diese haben sich Hantzsch sowohl als Diels verlassen, weil die aus dieser Verbindung dargestellten Umsetzungsprodukte die angenommene Formel der Ausgangsverbindung zu stützen schienen. Es zeigte sich aber, daß die Analyse und die Formel des Anhydro-chloralurethans von Moscheles falsch sind, und daß überhaupt die von Moscheles beschriebenen Verbindungen sämtlich nicht die ihnen beigelegte Konstitution besitzen.

Die Anhydrierung der primären Kondensationsprodukte des Chlorals mit Urethanen oder Säureamiden verläuft nicht unter Abspaltung eines Moleküls Wasser pro Molekül und Bildung von



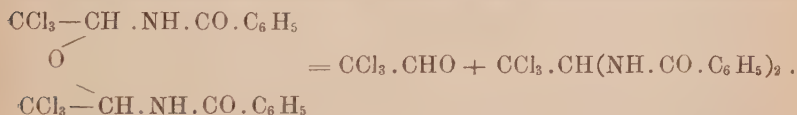
sondern es tritt nur ein halbes Molekül Wasser aus, d. h. es entstehen Verbindungen vom Typus



Meine Mitarbeiter und ich haben eine ganze Anzahl solcher Anhydroverbindungen teils nachgeprüft, teils neu dargestellt und haben stets durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die neue Formel bestätigt gefunden. Unsere Untersuchungen erstrecken sich bisher auf die Anhydroverbindungen der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Methyl-urethan, Äthyl-urethan, Isoamyl-urethan, Formamid, Acetamid und Benzamid¹⁾.

¹⁾ Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Diese Anhydride der primären Kondensationsprodukte, die ihrerseits Alkohol-Charakter haben, sind demnach richtige Äther. In Bezug auf Bildung und Verhalten unterscheiden sie sich von den gewöhnlichen Alkyläthern nur graduell, und zwar augenscheinlich aus dem Grunde, weil die Hydroxylgruppen der ihnen zugrunde liegenden Alkohole durch die benachbarten negativen Gruppen CCl_3 . und NH.CO.X besonders aktiviert sind. — Sie entstehen nicht aus den primären Kondensationsprodukten (Alkoholen) nach der Williamsonschen Methode mit Schwefelsäure, verblüffend leicht aber auf dem von Moscheles und Diels angewandten Wege mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) in der Kälte aus der intermediär gebildeten Acetyl- resp. Benzoylverbindung des Alkohols¹⁾. Wie die gewöhnlichen Äther sind diese Anhydride neutrale, in Wasser unlösliche, in Äther, Alkohol und anderen organischen Solvenzien lösliche, gegen Permanganat beständige Verbindungen. Sie zeichnen sich, wie bekannt, durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus. In vacuo sind sie größtenteils unzersetzt destillierbar. Eine Ausnahme macht das Anhydro-Chloral-benzamid. — Sowohl das schon von Moscheles beschriebene, als ein neugefundenes isomeres, setzen sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt um in Chloral und Chloral-dibenzamid.

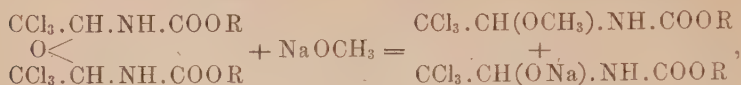


Diese Reaktion widerlegt die frühere Konstitutionsformel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welche die Bildung von Chloral unerklärt läßt, und liefert den Beweis für die Ätherformel. — Die analoge Umwandlung des Anhydro-chloralurethans in Chloral-diurethan ließ sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid erzielen.

Gegen Säuren sind die Anhydro-Verbindungen sehr beständig; so ließ sich z. B. Anhydro-chloralurethan aus seiner Lösung in rauchender Salpetersäure durch Wasser unverändert ausfällen. Auf der anderen Seite sind diese Verbindungen sehr alkaliempfindlich, indem sie weit leichter als die gewöhnlichen Äther zu Alkoholen unter Sprengung der Sauerstoffbrücke hydrolysiert werden (durch längere Einwirkung überschüssigen Alkalis aber total in Chloral und Urethan bzw. deren

¹⁾ In einigen Fällen ließen sich diese Acetyl- bzw. Benzoyl-Verbindungen neben der Anhydro-Verbindung aus dem Reaktionsprodukt isolieren. Sicherlich waren die Zwischenprodukte in geringer Menge in den von Moscheles analysierten Anhydro-Verbindungen enthalten und lieferten ihm die höheren Kohlenstoffwerte, die auf die von ihm aufgestellten Formeln $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ paßten.

weitere Umsetzungsprodukte (CCl_3H , $\text{H}\cdot\text{COOH}$, NH_3 , CO_2 , $\text{R}\cdot\text{OH}$), wie bekannt, gespalten werden). So entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten, Kaliummalonester, Natriumurethan glatt die von Diels und Seib erzeugten monomolekularen »Additionsprodukte«, z. B.



aber stets unter 50 % Ausbeute, was nun verständlich ist.

Die Anhydro-Verbindungen enthalten zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoff-Systeme — wie die Weinsäuren —, können daher in einer racemischen und einer neutralen Mesoform existieren. Dagegen ist die anfangs gesuchte geometrische Isomerie mangels einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung ausgeschlossen. Bisher wurde Isomerie nur, wie schon angedeutet, beim

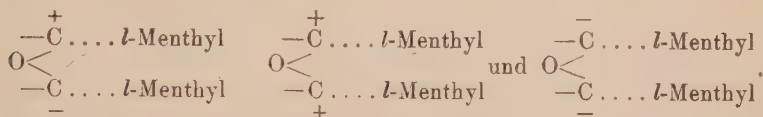
Anhydro-Chloral-(äthyl)urethan, Schmp. 163—164° und 149—140° und bei

Anhydro-Chloral-benzamid, Schmp. 199—200° und 137—138° beobachtet. Während die beiden Isomeren des letzteren recht stabil sind, geht die altbekannte niedrig schmelzende Modifikation des Anhydro-Chloral-urethans unter gewissen Umständen sehr leicht in die stabilere neugefundene Form über. Ja es ist unmöglich, in einem mit Keimen der hochschmelzenden Form infizierten Raume die labile Form überhaupt wieder darzustellen (s. exper. Teil). Um so wunderlicher ist es, daß die stabile Form von den bisherigen Bearbeitern¹⁾ des Anhydro-chloralurethans nicht oder nicht häufiger beobachtet worden ist. Bei den übrigen Anhydro-chloral-Kondensationsprodukten (mit Methyl- und Isoamyl-urethan, mit Form- und Acetamid), die bisher nur in einer Modifikation aufgefunden wurden, ist daher zu vermuten, daß die andere unbekannte isomere Form sich durch allzugroße Labilität auszeichnet.

Die Konfigurationsbestimmung der isomeren Formen läßt sich leider auf gewöhnlichem Wege nicht durchführen. Die Spaltung der racemischen Form mit Hilfe der Pasteurschen Methoden ist bei diesen neutralen und durch Alkali leicht zersetzlichen Substanzen ausgeschlossen. Zum Beweise, daß optische Isomerie von Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorliegt, wurde Chloral mit Menthyl-urethan zu $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$ kondensiert. Es entstehen hierbei zwei Isomere, die sich durch die asymmetrische

¹⁾ Diels und Seib haben einmal das hochschmelzende Anhydro-chloral-urethan beim Verseifen des Acetyl-chloralurethans mit verdünnter Natronlauge erhalten. Sie gaben den Schmp. zu 163° an ohne weiteren Kommentar.

Lagerung der Gruppen am Kohlenstoffatom der CH(OH)-Gruppe unterscheiden und, da sie nicht Spiegelbilder sind, sich leicht durch Krystallisation trennen lassen. Die Anhydrisierung beider Chloralmenthylurethane stieß jedoch auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Zu erwarten wären im Falle des Gelingens hier nämlich drei isomere Anhydroverbindungen, nämlich



Diese Versuche sollen mit Anhydroverbindungen aus anderen asymmetrischen Urethanen oder Säureamiden angestellt werden.

Experimentelles.

Die Kondensation des Chlorals mit Urethanen oder Säureamiden kann auch ohne Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel durch Mischen und Stehenlassen, eventuell durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt werden.

I. Chloral und Äthyl-urethan.

Die Kondensation von gewöhnlichem Urethan mit Chloral oder auch Chloralhydrat verläuft entsprechend den Angaben von Bischoff, Moscheles und Diels und Seib und liefert das Chloral-urethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Schmp. 103° .

Anhydro-Chloral-urethan. Zur Anhydrisierung wurde Chloralurethan in eiskalter, titrierter Natronlauge (1 Äqu.) gelöst, dann die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid zugesetzt, stark umgeschüttelt, der entstandene Niederschlag rasch abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Moscheles gab den Schmelzpunkt zu 143° an; Diels und Seib machen keine Angabe darüber. Unsere ersten Darstellungsversuche ergaben ebenfalls ein Produkt, das bei 143° schmolz. Auf der Suche nach einem Isomeren dieses Körpers beobachtete ich nun bald, daß wenn man ihn mit ziemlich konzentrierter Salzsäure verreibt, einige Zeit stehen läßt, dann in Äther aufnimmt und diesen verdunstet, der Schmelzpunkt auf $161\text{—}162^\circ$ gestiegen ist (Näheres s. u.). Nachdem nun öfters diese Umlagerung in die isomere Form — denn als solche erwies sich die hochschmelzende Verbindung — vorgenommen worden war, gelang es nicht mehr in demselben Arbeitsraum, die bekannte, bei 143° schmelzende Form zu erhalten, sondern es entstanden entweder Gemische beider oder bloß die höherschmelzende Modifikation. Die genauere Angabe einiger Versuche möge dies beleuchten:

I. Rohprodukt, Schmp. 146–152°, fraktioniert aus Essigester: 1. 155°, 2. 159–161°, 3. 143–155°, 4. 145–156°. Erste Fraktion nochmals aus Essigester umkrystallisiert, gab Produkte vom Schmp. 161–162°, 163°, 163°. Ebenso Rohprodukt aus Äther krystallisiert: Schmp. 161–163°. — Rohprodukt aus kalt gesättigter Essigesterlösung abdunsten gelassen: Schmp. 145–156°; dies aus Benzol umgelöst: Schmp. 158°, ebenso aus CCl_4 : Schmp. 161–163°.

II. Rohprodukt, Schmp. 146–152° mit kaltem Äther ausgelaugt. Rückstand Schmp. 157°; Produkt aus der Lösung Schmp. 135–150°.

III. Rohprodukt anderer Darstellung Schmp. 146–152°, mit kaltem Äther ausgelaugt: Rückstand Schmp. 157°. Lösung: 1. Fraktion 148–154°, 2. Fraktion 156–159°.

IV. Darstellung genau nach Diels. Rohprodukt 147–151°. Aus Aceton: 149–150°, nochmals aus Alkohol: 159–163°, dann aus Aceton: 159–162°, wieder aus Alkohol: 158–160°. — Fraktionierte Krystallisation liefert schließlich konstant bei 161–163° schmelzendes Produkt.

Es erhellt aus diesen Versuchen, daß während des Umkrystallisierens allmählich Isomerisation stattfindet.

Um unter diesen Umständen die niedrigschmelzende Form wieder zu erhalten, war es notwendig, in einem andern, nicht infizierten Arbeitsraum von einem andern Darsteller die Anhydrisierung vornehmen zu lassen, und da zeigte sich Folgendes: die niedriger schmelzende Verbindung entsteht glatt, wenn bei der Darstellung jede Spur Säure ausgeschlossen wird. Man muß also dafür sorgen, daß nach Zusatz des Essigsäureanhydrids noch schwach alkalische Reaktion besteht. Die Substanz darf auch nicht über Schwefelsäure, sondern muß über Chlorcalcium getrocknet resp. aufbewahrt werden. So dargestellt, schmilzt sie auch nach öfterem Umkrystallisieren aus reinem Äther oder Essigester konstant bei 149–150°. Spuren von Säure führen sie in das Isomere (Schmp. 161–162°) über; dasselbe passiert, wenn die Substanz längere Zeit neben dem hochschmelzenden Isomeren liegt oder wenn sie aus nicht säurefreiem Essigester umkrystallisiert wird.

Wird aber die umgelagerte Substanz (Schmp. 161–162°) aus Essigester, der zuvor mit etwas Natronlauge geschüttelt wurde, umgelöst, so schmilzt die Substanz dann wieder bei 149–150°. Das Alkali hat also Rückumwandlung in die niedere alkalistabilere Modifikation herbeigeführt¹⁾. Weniger leicht gelingt sie durch Verreiben oder Schütteln der festen hochschmelzenden Verbindung mit konzentrierter Natronlauge, die niedriger schmelzende labile Verbindung kann dagegen auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit etwas Jod oder Schwefelsäure in die stabile Form verwandelt werden.

¹⁾ Diese Versuche verdanke ich der Hilfe von Frl. E. Tiedmann, der ich hierfür auch hier meinen besten Dank ausspreche.

Analysen¹⁾ und Molekulargewichtsbestimmung widerlegen die alte Formel des Anhydro-Chloral-urethans, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Ber. C 27.49, H 2.75, Cl 48.74, N 6.31. Mol.-Gew. 218.5.

sondern ergeben die Ätherformel $\text{O}(\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$.

Ber. C 26.37, H 3.08, Cl 46.81, N 6.15. Mol.-Gew. 455.

Verbindung Schmp. 149—150°.

0.1497 g Sbst.: 0.1434 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 0.1089 g Sbst.: 0.1055 g CO_2 , 0.0391 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.2795 g AgCl. — 0.1505 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.1568 g Sbst. (aus dem hochschmelzenden Isomeren mit NaOH): 0.2966 g AgCl. — 0.1925 g Sbst. (do.): 0.3603 g AgCl. — 0.1395 g Sbst. (do.): 8.4 ccm N (19°, 741 mm).

Gef. C 26.13, 26.42, H 3.82, 3.89, Cl 46.84, 46.80, 46.31, N 6.23, 6.86.

0.0774 g Sbst., 20.02 g C_6H_6 : 0.050° Depression. — 0.0962 g Sbst., 17.50 g Benzol: 0.064° Depression.

Mol.-Gew. Gef. 395.8, 439.3.

Verbindung Schmp. 163—164°.

0.1609 g Sbst.: 0.1572 g CO_2 , 0.0452 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 0.1424 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.1354 g Sbst.: 0.1336 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 0.1574 g CO_2 , 0.0422 g H_2O , 0.0730 g Cl. — 0.2031 g Sbst.: 0.3822 g AgCl. — 0.2024 g Sbst.: 0.3840 g AgCl. — 0.2087 g Sbst.: 0.3950 g AgCl. — 0.2159 g Sbst.: 0.4073 g AgCl. — 0.1512 g Sbst.: 0.2862 g AgCl. — 0.1978 g Sbst.: 0.3712 g AgCl. — 0.1979 g Sbst.: 0.3744 g AgCl. — 0.2002 g Sbst.: 0.3774 g AgCl. — 0.2011 g Sbst.: 0.3800 g AgCl. — 0.1538 g Sbst.: 0.2912 g AgCl²⁾. — 0.1554 g Sbst.: 8.14 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1474 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1880 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 754 mm).

Gef. C 26.64, 26.86, 27.04, 27.20.

H 3.12, 3.15, 3.29, 2.97.

Cl 46.26, 46.53, 46.91, 46.80, 46.67, 46.82, 46.41, 46.80, 46.67, 46.75, 46.83.

N 5.94, 6.49, 6.30.

Mol.-Gew.-Bestimmung:

a) kryoskop. in 15.58 g C_6H_6 $\left\{ \begin{array}{l} 0.0456 \text{ g: } \Delta 0.031^\circ: \text{ Mol.-Gew. } = 483.4. \\ 0.1037 \text{ »: } \Delta 0.061^\circ: \text{ » } = 558.6. \end{array} \right.$

b) in 45 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ $\cdot \left\{ \begin{array}{l} 0.1272 \text{ g: } \Delta = 0.046^\circ: \text{ Mol.-Gew. } = 389. \\ 0.2540 \text{ »: } \Delta = 0.093^\circ: \text{ » } = 384.2. \end{array} \right.$

in 41.55 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ $\left\{ \begin{array}{l} 0.1478 \text{ »: } \Delta = 0.051^\circ: \text{ » } = 441.5. \\ 0.3006 \text{ »: } \Delta = 0.083^\circ: \text{ » } = 557.7. \end{array} \right.$

in 17.5 g Aceton $\cdot \left\{ \begin{array}{l} 0.1325 \text{ »: } \Delta = 0.034^\circ: \text{ » } = 371.9. \\ 0.2448 \text{ »: } \Delta = 0.061^\circ: \text{ » } = 383.0. \end{array} \right.$

¹⁾ Moscheles fand C 27.27, H 3.10, N 6.18.

²⁾ Die Chlorbestimmungen sind teils nach Pringsheim, teils nach Carius, teils nach der Kalk-Methode ausgeführt.

Das gegenüber der alten ungesättigten Formel im Molekül mehr enthaltene halbe Molekül Wasser läßt sich weder in vacuo bei 90°, noch bei gewöhnlichem Druck bei 110° austreiben.

Unter 25 mm Druck siedet Anhydro-chloralurethan bei 178° mit geringer Zersetzung. Das Destillat schmolz roh bei ca. 135°, nach dem Umlösen aus Äther bei 163°.

Beim Erhitzen der Anhydroverbindung (Schmp. 149—150°) bei gewöhnlichem Druck bis auf 260° siedet die Masse (von 200° an) lebhaft und bräunt sich allmählich, ohne stark nach Chloral zu riechen. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 147—148°, ist also ganz unverändert. — Anhydro-chloralurethan entfärbt weder Soda-Permanganat, noch verbindet es sich mit Brom (in Eisessiglösung). Gegen Säuren ist die Verbindung sehr widerstandsfähig. In verdünnter Salzsäure löst sie sich nicht, auch nicht in konzentrierter. In roter rauchender Salpetersäure löst sie sich sofort, dabei schäumt die Masse und erwärmt sich. Kühlt man aber und fällt nach einer halben Stunde mit Wasser, so ist jede Zersetzung vermieden. Die weiße Fällung (Schmp. roh 130—150°) hat nach einmaligem Umlösen aus Essigester den Schmp. 160—161° und unveränderten Stickstoffgehalt.

0.1462 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 739 mm).

Gef. N 6.84. Ber. N 6.41.

Anhydro-chloralurethan (2.27 g) mit äquimolekularer Menge (1.04 g) Phosphorpentachlorid gemischt, erwärmt sich gelinde. Nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid zur besseren Lösung wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Salzsäure entweicht und alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisieren feine Nadelchen (0.9 g) aus, die mit Äther gewaschen und dann aus Äther-Aceton-Gemisch umkrystallisiert wurden. Schmp. 172°. Die Substanz ist identisch mit dem von Diels und Seib beschriebenen Chloral-diurethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, das hiermit auf neuem Wege erzielt ist.

0.2141 g Sbst.: 0.2970 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cl 34.66. Gef. Cl 34.30.

Ich habe Grund anzunehmen, daß die beobachtete Salzsäure-Entwicklung einer sekundären Zersetzungsreaktion entstammt und besser durch Anwendung tieferer Temperatur verhindert wird. Das Chloral-diurethan entsteht aus der Anhydro-Verbindung durch Abspaltung von Chloral bezw., bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, als $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$.

Diels und Seib beschrieben die Darstellung des Methyläthers des Chloral-urethans $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ aus Anhydro-chloralurethan.

»Wir haben denselben Äther auch aus Chloralurethan (4.7 g), Dimethylsulfat (2.5 g) und methylalkoholischer Lösung von 0.8 g Natron durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und Eingießen in viel Wasser als sofort erstarrende ölige Abscheidung erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Ligroin bei 61—65° schmolz«.

Das Anhydro-chloralurethan selbst reagiert nicht mit Dimethylsulfat, ebensowenig mit Phenylisocyanat.

Chloral und Methyl-urethan.

Chloral-methylurethan, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{COOCH}_3$, wird durch Erwärmen von 20 g Chloral mit 10 g carbaminsaurem Methyl auf dem Wasserbad quantitativ erhalten. Das Gemisch wird erst flüssig und erstarrt nach einiger Zeit zu einem harten Kuchen. Man wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus Essigester, eventuell mit Petroläther-Zusatz um. Schmp. 125°.

0.1303 g Sbst.: 0.1031 g CO_2 , 0.0386 g H_2O , 0.0621 g Cl. — 0.1511 g Sbst.: 8.8 ccm N ($19\frac{3}{4}^\circ$, 760.8 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_3$. Ber. C 21.60, H 2.70, Cl 47.79, N 6.30.

Gef. » 21.58, » 3.29, » 47.65, » 6.67.



11.11 g des vorbeschriebenen Kondensationsproduktes werden in 18 ccm (3-n. NaOH + 35 ccm H_2O) in der Kälte gelöst, dann 2.55 g Essigsäureanhydrid auf einmal zugesetzt und stark geschüttelt. Die dicke, weiße, krystallinische Fällung wird abgesaugt. Das Filtrat reagiert alkalisch und scheidet auf Wasser- und auf Essigsäureanhydrid-Zusatz weitere Niederschlagsmengen ab. Diese »saure Fällung« war indessen identisch mit der ersten; es waren keine Isomeren entstanden. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert die Substanz in wolligen, asbestartig verfilzten Nadelchen. Schmp. 173—174°.

0.1236 g Sbst.: 0.1008 g CO_2 , 0.0308 g H_2O . — 0.1376 g Sbst.: 0.1154 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 0.1198 g CO_2 , 0.0394 g H_2O , 0.0742 g Cl

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3$ (alte Formel).

Ber. C 23.50, H 1.96, Cl 52.00, N 6.85.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_6$ (neue Formel).

Ber. C 22.51, H 2.34, Cl 49.81, N 6.51.

Gef. » 22.24, 22.87, 21.69, » 2.76, 2.69, 2.90, » 49.27, » — .

Mol.-Gew.-Bestimmung: 31.71 g CHCl_3 ; 0.1505 g Sbst.: 0.052° Erhöhung. — 0.3580 g Sbst.: 0.112° Erhöhung. — 0.5805 g Sbst.: 0.184° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 426.4. Gef. 334, 368.9, 364.1.

(Die zurückgewonnene Substanz schmolz bei 176°.)

Umlagerungsversuche: Frisch bereitete Anhydro-Verbindung wurde, mit starker Salzsäure verrieben, über Nacht stehen gelassen, dann in Äther aufgenommen. Schmp. 176—180°. Sie wurde dann in vacuo destilliert, wobei sie unter 18 mm Druck bei 222° unzersetzt übergeht. Das erstarrte Destillat schmolz ebenfalls bei 176—180°. Wenn überhaupt, so ist also nur eine geringe Isomerisation erfolgt. Analyse des Destillats:

0.2354 g Sbst.: 0.4710 g AgCl. — 0.1741 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 765 mm).

Gef. Cl 49.00, N 6.68.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bis auf 200° zersetzt sich ein Teil der Verbindung unter Abgabe von Chloral und Bildung kohligen Rückstandes; der größte Teil erstarrt bei 138° und schmilzt, nach Umlösen aus Ligroin, bei 172° (auch gemischt mit nicht erhitzter Substanz), ist also unverändert.

Durch Behandeln der Anhydro-Verbindung (4 g), gelöst in 100 ccm Methylalkohol, nach der Methode von Diels mit Natrium (0.75 g), in 123 ccm Methylalkohol gelöst, bei ca. 50°, Eingießen in Wasser und Ausäthern erhält man den

Methyläther des Chloral-methylurethans,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3$,

in großen, glänzenden, rechteckigen Krystallplatten mit Zwillingsstreifung (aus Petroläther krystallisiert). Schmp. 67°.

Chloral und Isoamyl-urethan.

Chloral-isoamylurethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COO C}_5\text{H}_{11}$, aus 10 g Isoamylurethan und 11.24 g Chloral durch halbstündiges Erwärmen. Die klare Schmelze erstarrt beim Abkühlen. Umlösen aus Ligroin. Schmp. 105—106°

0.1416 g Sbst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0686 g H_2O , 0.0536 g Cl. — 0.0518 g Sbst.: 0.1947 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 0.1597 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.2013 g Sbst.: 0.3110 g AgCl. — 0.1708 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1296 g Sbst.: 6.0 ccm N (18.5°, 758 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}_3$.

Ber. C 34.50, H 5.03, Cl 38.17, N 5.03.

Gef. » 34.78, 34.98, 34.96, » 5.38, 5.27, 5.34, » 37.85, 38.22, » 5.06, 5.31.

In 30.06 g CHCl_3 gaben 0.2647 g Sbst.: 0.116° Erhöhung; 0.4895 g Sbst.: 0.217° Erhöhung; 0.6339 g Sbst.: 0.280° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 278.5, Gef. 277.8, 274.6, 275.6.

Anhydro-Chloral-isoamylurethan aus der vorigen Verbindung (10 g) mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid. Das ausfallende Öl wird in Äther aufgenommen, der Ätherrückstand in Petroläther gelöst und die Lösung in vacuo verdunstet.

Es hinterbleibt öliges, von Nadeln durchsetztes Magma. Die abgepreßten, aus Petroläther umkrystallisierten Nadeln schmelzen bei 81° . Die ölige Mutterlauge liefert meist erst nach Monaten weitere KrySTALLISATIONEN. Isomere waren nicht faßbar.

0.1276 g Sbst.: 0.1671 g CO_2 , 0.0569 g H_2O , 0.0502 g Cl. — 0.1383 g Sbst.: 6.6 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{CCl}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{COO C}_5\text{H}_{11}$ (alte Formel).

Ber. C 36.89, H 4.61, Cl 40.81, N 5.38.

$\text{O}[\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{COO C}_5\text{H}_{11}]_2$ (neue Formel).

Ber. C 35.66, H 4.83, Cl 39.45, N 5.20.

Gef. » 35.71, » 4.95, » 39.34, » 5.46.

Mol.-Gew.-Bestimmung in 37.4 g CHCl_3 : 0.2195 g Sbst.: 0.052° Erhöhung. — 0.3607 g Sbst.: 0.087° Erhöhung. — 0.5147 g Sbst.: 0.123° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 539. Gef. 413.0, 405.7, 409.5.

Chloral und Menthyl-urethan.

Die Menthyl-urethan-Darstellung aus Mentholnatrium, Phosgen und Ammoniak ist der Firma v. Heyden Nachf. patentiert¹⁾, doch wird es nicht in den Handel gebracht.

Das Mentholnatrium stellt man am besten dar, indem etwas mehr als die äquivalente Menge Natrium mit Menthol im Wasserstoffstrom auf 170° und, wenn die Reaktion träger wird, rasch bis auf 260° erhitzt wird. Bei dieser Temperatur erstarrt die Masse schließlich. Nach dem Abkühlen bis auf ca. 80° rührt man sie mit Benzol durch, wobei sie sich löst, und filtriert unverändertes Natrium durch Watte ab. Die Mentholnatrium-Lösung wird mit Benzol auf das Drei- bis Vierfache verdünnt und unter Kühlung und stetem Umschütteln langsam zu einer (20-prozentigen) Phosgenlösung in Toluol zugegeben, so daß auf 20 g Menthol 60 g Phosgen vorhanden sind. Nach 1—2 Stunden wird ein kräftiger Ammoniakstrom (Bombe) unter Kühlung eingeleitet bis zur Sättigung. Die Lösung muß auch nach einigen Stunden noch stark nach Ammoniak riechen. Der entstandene Niederschlag, bestehend aus Menthol-carbonat, Menthyl-urethan und Salmiak, wird abgesaugt, einmal mit wenig Petroläther gewaschen, dann das Ammoniumchlorid mit Wasser herausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Dann wird er mit Petroläther geschüttelt, worin sich das Carbonat löst, während das Urethan unlöslich ist. Dies wird dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 165° . Die benzolischen Mutterlauge des ersten Niederschlages werim Vakuum eingengt und die sukzessive abgeschiedenen Krystallisationen wie oben verarbeitet. Ausbeute 70—75 g Menthyl-urethan aus 100 g Menthol.

Chloral-menthylurethan. 30 g Menthylurethan, mit 34 g Chloral ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zwei Stunden (Wasserbad) erwärmt, geben eine

¹⁾ D. R.-P. 58129; Friedl. III, 851.

klare, beim Erkalten erstarrende Lösung. Das Produkt wird mit Wasser von unverändertem Chloral befreit, getrocknet, aus Benzol umkrystallisiert und dann mehrfach aus Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Schmp. 147—148°. Aus den Benzol-Mutterlaugen erhält man ein leichter lösliches, isomeres Chloral-menthylurethan, das nach fraktionierter Reinigung aus Chloroform bei 124—125° schmilzt.

Verbindung Schmp. 147—148°: 0.1500 g Sbst.: 0.2476 g CO₂, 0.0855 g H₂O, 0.0460 g Cl. — 0.1370 g Sbst.: 5.1 ccm N (22°, 762 mm).

CCl₃.CH(OH).NH.COOC₁₀H₁₉. Ber. C 45.06, H 6.35, Cl 30.67, N 4.04.

Gef. » 45.04, » 6.38, » 30.33, » 4.23.

Verbindung Schmp. 124—125°: 0.1374 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0825 g H₂O, 0.0424 g Cl. — 0.2107 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 760.6 mm).

Gef. C 45.10, H 6.72, Cl 30.85, N 4.07.

Gemischt schmelzen beide Verbindungen bei 124—128°.

Beide spalten sich bei Vakuumdestillation in die Komponenten Chloral (Geruch, Fuchsinreaktion, Silberreduktion) und Menthylurethan (Schmp. 165°). Die beiden Isomeren ließen sich weder durch Salzsäure, noch durch Jod in einander umwandeln.

Bisher ist es nicht gelungen, die Chloral-menthylurethane mit Sicherheit in Anhydro-Verbindungen überzuführen, da sie sich schwer in verdünnter Natronlauge lösen und, falls diese im Überschuß zugegen ist, leicht in die Komponenten zerfallen.

Chloral und Formamid¹⁾.

Das unter der Bezeichnung »Chloralamid« als Schlafmittel verwandte²⁾ Chloral-formamid, CCl₃.CH(OH).NH.CO.H, ist quantitativ durch längeres Stehenlassen der gemischten Komponenten erhältlich. Schmp. 118° (Schering 115—116°).

0.1283 g Sbst.: 0.0879 g CO₂, 0.0305 g H₂O, 0.0712 g Cl.

C₃H₄O₂NCl₃. Ber. C 18.70, H 2.07, Cl 55.32.

Gef. » 18.7, » 2.66, » 55.5.

Hieraus wurde auf die gewöhnliche Weise mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid das

Anhydro-Chloral-formamid dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Äther von einem Nebenprodukt befreit, dann aus Benzol oder Essigester umkrystallisiert. Rein schmilzt es bei 194.5—195° (Moscheles 193°).

¹⁾ Dies Kapitel wird eben von Hrn. cand. Nissen eingehender bearbeitet. Hier seien nur wenige, hierher gehörige Resultate vorweggenommen.

²⁾ Moscheles, B. 24, 1803 [1891]; Chem. Fabrik Schering D. R.-P. 50586; Friedl. II, 324.

0.1104 g Sbst.: 0.0780 g CO₂, 0.0195 g H₂O, 0.0638 g Cl. — 0.1766 g Sbst.: 0.1287 g CO₂, 0.0318 g H₂O, 0.1013 g Cl. — 0.1263 g Sbst.: 0.0925 g CO₂, 0.0231 g H₂O, 0.0720 g Cl.

CCl₃.CH:N.CO₂H (alte Formel) ¹⁾.

Ber. C 20.66, H 1.15, Cl 60.96, N 8.03.

O[CH(CCl₃).NH.CO₂H]₂ (neue Formel).

Ber. C 19.65, H 1.53, Cl 57.97, N 7.54.

Gef. » 19.27, 19.88, 19.97, » 1.98, 2.02, 2.05, » 57.79, 57.36, 57.01, » — .

0.1441 g Sbst., 35.6 g C₂H₄Br₂: 0.075° Erhöhung. — In 15.8 g Aceton: 0.1402 g Sbst.: 0.056° Erhöhung. — 0.2469 g Sbst.: 0.096° Erhöhung. — 0.3423 g Sbst.: 0.134° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 336. Gef. 341, 274.4, 278.4, 276.5.

Aus der Anhydro-Verbindung wurde nach Dielsscher Methode der Methyläther des Chloral-formamids dargestellt und, aus Chloroform umkrystallisiert, in glitzernden Prismen erhalten. Schmp. 139°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Petroläther.

0.1037 g Sbst.: 0.0910 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 0.1143 g CO₂, 0.0671 g H₂O, 0.0671 g Cl.

CCl₃.CH(OCH₃).NH.CO₂H. Ber. C 23.82, H 2.9, Cl 51.50.

Gef. » 23.70, 23.87, » 3.6, 3.2, » 51.38.

In geringer Ausbeute entsteht der Äther aus Chloral-formamid und Dimethylsulfat.

Chloral und Acetamid.

Aus dem bekannten Chloral-acetamid²⁾, dessen Schmelzpunkt wir wie Jacobsen zu 158—159° fanden (Schiff, Wallach 156°), wird in alkalischer Lösung mittels Essigsäureanhydrid, so daß die alkalische Reaktion bis zum Schluß erhalten bleibt, nur ein Anhydro-Chloral-acetamid erhalten. Moscheles³⁾ gab für dieses den Schmp. 207° an, während ich das sukzessive aus Benzol und Essigester gereinigte Produkt in Nadelchen vom konstanten Schmp. 212—213° erhielt. Es sublimiert bei 120° in Nadelchen, die wiederum bei derselben Temperatur schmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet⁴⁾.

0.1445 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.1306 g CO₂, 0.0380 g H₂O, 0.0774 g Cl. — 0.2077 g Sbst.: 0.4503 g AgCl.

¹⁾ Moscheles fand: C 20.52, H 1.91, N 7.80.

²⁾ R. Schiff, B. 10, 168 [1877]; Jacobsen, A. 157, 245; Wallach, B. 5, 251 [1872].

³⁾ B. 24, 1803 [1891].

⁴⁾ Moscheles fand C 25.57, H 2.61, N 7.14.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (alte Formel).

Ber. C 25.50, H 2.12, Cl 56.42, N 7.43.

$\text{O}[\text{CH}(\text{CCl}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2$ (neue Formel).

Ber. C 24.34, H 2.53, Cl 53.85.

Gef. » 23.93, 23.92, 24.61, 24.82, » 2.81, 2.93, 2.97, 2.94, » 53.93, 53.60.

0.1345 g Sbst. in 20.2 g Eisessig: 0.070° Depression. — 0.2625 g Sbst. in 20.2 g Eisessig, 0.130° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 395. Gef. 370.9, 389.8.

Auf 230° erhitzt, zerfällt die Verbindung; Geruch nach Chloral und Essigsäure.

Chloral-acetamid-Methyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

3 g Chloral-acetamid wurden mit 0.8 g NaOH, in wenig Methylalkohol gelöst, und 2.5 g Dimethylsulfat $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt, dann der Methylalkohol verjagt und die erkaltete Masse in Wasser gegossen. Der krystallinisch abgeschiedene Methyläther schmolz, aus Ligroin krystallisiert, bei 120°.

0.1750 g Sbst.: 0.1790 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.3985 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$. Ber. C 27.24, H 3.63, Cl 48.23.

Gef. » 27.89, » 4.06, » 47.71.

Mol.-Gew. 0.1780 g Sbst. }
0.2534 » » } in 19.99 g Benzol { 0.200° Depression.
0.280° »

Mol.-Gew. Ber. 220.2. Gef. 222.2, 226.2.

Derselbe Äther wurde auch aus der Anhydro-Verbindung nach Diels dargestellt.

Chloral und Benzamid.

Gleiche Moleküle Chloral und Benzamid, ohne Kondensationsmittel erwärmt, lösen sich klar auf, und dann erstarrt die Masse plötzlich zu Chloral-benzamid, Schmp. 150°¹⁾.

0.1475 g Sbst.: 0.2199 g CO_2 , 0.0419 g H_2O , 0.0585 g Cl.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$. Ber. C 40.22, H 2.98, Cl 39.66.

Gef. » 40.66, » 3.15, » 39.66.

Bei der Anhydroisierung dieser Substanz entstanden je nach dem angewandten Verfahren verschiedene Produkte. Moscheles²⁾ erhielt mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein »Anhydroprodukt«, das sich bei 142° zersetzte, dem er die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gab (gef. C 42.88, H 2.53, N 5.17. Ber. C 43.11, H 2.35, N 5.58).

¹⁾ Wallach, B. 5, 255 [1872]; Pinner und Klein, B. 11, 10 [1878]; Jacobsen, A. 157, 245.

²⁾ B. 24, 1804 [1891].

Dies Produkt war sicherlich ein Gemisch. Tatsächlich bilden sich zwei isomere Anhydro-Verbindungen, die eine bei $199-200^{\circ}$, die andere bei $137-138^{\circ}$ (ohne Aufschäumen) schmelzend. Ersteres ist am leichtesten rein isolierbar, um so merkwürdiger ist es, daß diese Modifikation bisher übersehen wurde.

Anfänglich anhydrierten wir mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid und krystallisierten die Fällung zuerst aus Alkohol, dann aus Essigester oder aus Aceton und Äther um. Dabei isolierten wir aus dem Gemenge zunächst die hochschmelzende Anhydro-Verbindung (Schmp. $199-200^{\circ}$) und eine bei $143-144^{\circ}$ schmelzende Verbindung, welche sich mit dem zum Vergleich neu dargestellten Äthyläther des Chloral-benzamids, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (s. d.), identifizieren ließ. Dieser Äther ist jedenfalls durch Einwirkung des als Krystallisationsmittel verwandten Alkohols auf die Anhydro-Verbindung oder unverändertes Chloral-benzamid entstanden.

Arbeitete man das Rohanhydrid, ganz ohne Alkohol zu benutzen, auf und krystallisierte nur aus Äther und Aceton um, so konnte, neben dem Anhydroprodukt ($199-200^{\circ}$) die Acetyl-Verbindung des Chloral-benzamids, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 151° (s. d.), gefaßt werden, welche in geringerer Menge auch bei den ersten Versuchen (s. oben) beobachtet wurde. Die Acetylverbindung ist ja, nach Diels' Auffassung, jeweils das Zwischenprodukt bei der Entstehung der Anhydro-Verbindung bei Anwendung von Essigsäureanhydrid.

Die Behauptung von Moscheles, es existiere ein Anhydrochloralbenzamid vom Zersetzungspunkt 142° , spornte indessen dazu an, in den niedrig schmelzenden Anteilen des rohen Anhydro-Produktes nach diesem Isomeren zu suchen. Um die Bildung des Äthyl- und Acetyläthers des Chloral-benzamids auszuschließen, wurde die Anhydrierung des primären Kondensationsproduktes mit Natronlauge und Benzoylchlorid — wie Moscheles es getan — vorgenommen und bei der Reinigung Alkohol streng ausgeschlossen: 4 g Chloral-benzamid wurden in verdünnter Natronlauge (enthaltend 5 g NaOH) gelöst und mit 0.9 g Benzoylchlorid, mit der 2–4-fachen Menge Äther verdünnt, bei 0° ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden geschüttelt. Die Fällung wurde erst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit Petroläther gewaschen. Das erzielte Produkt ist ein kompliziertes Gemenge, aus dem durch relative Schwerlöslichkeit in Äther eine Quantität des hochschmelzenden Anhydro-chloralbenzamids abgetrennt werden kann. Der Hauptteil wurde durch langwieriges fraktioniertes Auflösen und Umkrystallisieren aus kaltem Äther und, nachdem mit diesem Mittel keine weitere

3. ein bei 118—120° schmelzender Stoff in geringer Menge (unreines Benzamid?).

Anhydro-Chloral-benzamid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

0.1556 g Sb₂S₃: 0.2387 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1560 g Sb₂S₃: 0.2382 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.2019 g Sb₂S₃: 0.3310 g AgCl. — 0.1537 g Sb₂S₃: 0.2509 g AgCl. — 0.1499 g Sb₂S₃: 7.0 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1517 g Sb₂S₃: 7.2 ccm N (21°, 767 mm).

Ber. C 43.11, H 2.39, Cl 42.51, N 5.59.

Ber. C 41.61, » 2.70, » 41.04, » 5.39.

Gef. » 41.84, 41.64, » 3.18, 3.22, » 40.56, 40.38, » 5.34, 5.43.

Mol.-Gew.-Best.: In 33.92 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$: 0.1437 g Sbst.: 0.052° Erhöhung.
— 0.2311 g Sbst.: 0.084° Erhöhung. — 0.3194 g Sbst.: 0.110° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 519. Gef. 514.9, 512.6, 541.

0.1481 g Sb₂S₃: 0.2276 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2397 g Sb₂S₃: 0.3932 g AgCl. — 0.2497 g Sb₂S₃: 0.4116 g AgCl. — 0.1577 g Sb₂S₃: 7.5 cc N (18.5°, 758 mm).

Gef. C 41.91, H 2.59, Cl 40.58, 40.78, N 5.47.

Mol.-Gew.-Best.: In 25.08 g Eisessig: 0.1820 g Sbst.: 0.070° Depression.
— 0.2944 g Sbst.: 0.122° Depression.

Mol.-Gew. Gef. 404.3, 375.2.

Die labile Form läßt sich schwieriger, als dies bei der entsprechenden Modifikation des Anhydro-Chloral-urethans möglich ist, in die hochschmelzende isomere überführen. Einmal gelang es glatt, durch Verreiben mit verdünnter Salzsäure und Aufnehmen in Äther den Schmelzpunkt von 142° auf 197° zu erhöhen. Die ganz reine

1) Moscheles' Produkt war sicherlich ein solches Gemenge. Probeanalysen von bei 142° schmelzenden Fraktionen gaben den seinen naheliegende Werte.

Substanz (Schmp. 138°), die wohl keine Spur des hochschmelzenden Isomeren enthielt, ließ sich nur allmählich und nicht total umlagern. Durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure stieg der Schmelzpunkt zunächst bloß auf ca. 150° , nachfolgende Einwirkung von Jod in Ätherlösung erhöhte ihn auf 165° .

Im Vakuum von 40 mm destilliert das bei 138° schmelzende Anhydro-Produkt nicht über, sondern zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen (Abspaltung von Chloral). Der erstarrte Rückstand wurde sukzessive mit Äther, Essigester und Alkohol ausgekocht und aus diesen Lösungsmitteln als einziges Produkt

Chloral-dibenzamid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 272° , erhalten. Auch schon bei längerem Erhitzen im Trockenschrank auf 105° geht diese Umwandlung vor sich, und man bekommt ein Sublimat dieses Chloral-dibenzamids. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen der hochschmelzenden Anhydro-Verbindung (Schmp. 200°) über den Schmelzpunkt. Aus Alkohol oder Aceton krystallisiert sie in weißen verfilzten Nadeln. — Auf die Bedeutung dieser Reaktion als Stütze der Anhydridformel der Anhydro-Verbindungen ist bereits einleitend hingewiesen worden.

0.1154 g Subst.: 0.2195 g CO_2 , 0.0405 g H_2O , 0.0335 g Cl. — 0.1103 g Subst.: 7.1 ccm N (19° , 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 51.71, H 3.50, Cl 28.61, N 7.54.

Gef. » 51.87, » 3.89, » 29.03, » 7.29.

Mol.-Gew.-Best.: In $47.86\text{ g C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$: 0.1545 g Subst.: 0.070° Erhöhung. — 0.2685 g Subst.: 0.115° Erhöhung. — 0.3568 g Subst.: 0.160° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 371.5. Gef. 291.4, 308.3, 294.4.

Chloral-benzamid-Methyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
a) aus der Anhydro-Verbindung (3 g) mit Natrium (0.2 g) in (150 ccm) Methylalkohol bei 50° ; fällt beim Eingießen in Wasser sofort fest aus. Der Rest wird durch Kochsalz ausgesalzen. Ausbeute ca. 2 g. Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmp. $105-106^{\circ}$. Destilliert bei 22 mm Druck unzersetzt bei ca. 200° .

b) aus Chloral-benzamid (5 g) mit Dimethylsulfat (2.35) und Natronlauge (0.75 g): in Methylalkohol über Nacht stehen lassen, dann in vacuo zur Trockne dunsten; Rückstand mit absolutem Äther ausgezogen. Ungelöst bleibt Benzamid (Schmp. 127°); aus der Ätherlösung erhält man neben etwas Benzamid den Methyläther nach längerem Umkrystallisieren rein vom Schmp. 105° .

Chloral-benzamid-Äthyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus der Anhydro-Verbindung, nach Diels' Methode bereitet, hat den Schmp. $144-145^{\circ}$ und ist identisch mit dem als Nebenprodukt bei der Anhydrierung gefundenen Stoff.

0.1573 g Sbst.: 0.2546 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 0.2506 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.2157 g AgCl. — 0.1560 g Sbst.: 0.2276 g AgCl. — 0.1536 g Sbst.: 6.5 ccm N (19.5°, 777 mm).

C₁₁H₁₂O₂NCl₃.

Ber. C 44.56, H 4.05, Cl 35.85, N 4.72.
Gef. » 44.14, 44.46, 44.26, » 4.49, 3.82, 4.81, » 35.77, 36.09, » 5.03, 4.94.

Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Alkali. Bei längerem Erhitzen (115°) sublimiert sie unverändert, und im Vakuum (15 mm) siedet sie bei ca. 210° fast unzersetzt.

Acetyl-Chloral-benzamid, CCl₃.CH(O.COCH₃).NH.CO.C₆H₅ (Nebenprodukt der Anhydrierung mit Essigsäureanhydrid), glitzernde Kriställchen (aus Ligroin). Schmp. 151°, leicht löslich in Äther, Aceton usw. Destilliert bei 25 mm Druck bei 163–165°.

0.1352 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0452 g H₂O, 0.0465 g Cl. — 0.1744 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₁H₁₀O₃NCl₃. Ber. C 42.55, H 3.22, Cl 34.23, N 4.51.
Gef. » 42.58, » 3.71, » 34.39, » 4.44.

Mol.-Gew.-Best.: In 31.06 g CHCl₃: 0.1923 g Sbst.: 0.080° Erhöhung. — 0.3863 g Sbst.: 0.172° Erhöhung. — 0.5869 g Sbst.: 0.250° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 310.5. Gef. 283.2, 265.1, 276.6.

Benzoyl-Chloral-benzamid, CCl₃.CH(O.CO.C₆H₅).NH.CO.C₆H₅, als Nebenprodukt bei der Anhydrierung mit Benzoylchlorid erhalten. Atlasglänzende, verfilzte Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Schmp. 168°.

0.1515 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0453 g H₂O, 0.0434 g Cl. — 0.1463 g Sbst.: 5.1 ccm N (18.5°, 761 mm).

C₁₆H₁₂O₃NCl₃. Ber. C 51.54, H 3.22, Cl 28.59, N 3.75.
Gef. » 51.14, » 3.32, » 28.64, » 4.03.

An diesen im Laufe der letzten 3 Jahre angestellten, mehrfach unterbrochenen Versuchsreihen beteiligten sich zu verschiedenen Zeiten als meine Privatassistenten die HHrn. Dr. Dr. Müller, Leskien, Neresheimer, Hesse und Bergell, welchen ich für ihre Hilfe besten Dank sage.

Kiel, Chem. Inst. der Universität.

127. K. Auwers:

Über die Absorptions- und die Refraktionsmethode.

(Eingegangen am 18. März 1912.)

Die beiden soeben¹⁾ erschienenen Arbeiten von Hantzsch über das in der Überschrift genannte Thema veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen.

1. Hr. Hantzsch teilt in seiner ersten Arbeit mit, daß sich mit Hilfe der Absorptionsspektren äußerst geringe Unterschiede im Reinheitsgrad verschiedener Fraktionen von Terpen-Präparaten nachweisen lassen. Im Anschluß daran wirft Hr. Hantzsch (S. 558) mir vor, daß ich bei meinen spektrochemischen Untersuchungen über Terpene die Veränderungen, die diese Körper bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleiden, mit Stillschweigen übergehe, und die sehr bekannte Zersetzlichkeit der Terpene nicht genügend berücksichtigt habe.

Aus den spektrochemischen Arbeiten von mir und meinen Mitarbeitern geht, glaube ich, zur Genüge hervor, daß wir uns stets nach Möglichkeit bemüht haben, reine Präparate zu gewinnen, und in allen erforderlichen Fällen auch die Destillation im Vakuum über Natrium mit oder ohne indifferenten Gasstrom angewandt haben. Bei den Terpenen war dies nicht nötig, denn Hr. Hantzsch überschätzt die Zersetzlichkeit dieser Verbindungen. Durch mehrmalige Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erhält man Präparate von gleichen Eigenschaften, die sich bei weiteren Destillationen nicht mehr verändern, soweit man dies mit den bisher gebräuchlichen Hilfsmitteln feststellen kann. Insbesondere stimmen die Dichten und Brechungsindices und demnach auch die spektrochemischen Konstanten der verschiedenen Präparate stets innerhalb der zulässigen Versuchsfehler, in der Regel sogar sehr gut, überein.

Daß die Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe bei der gewöhnlichen Destillation nicht in merklicher Weise verändert werden, dürfte überdies schon daraus hervorgehen, daß der beste Kenner dieses Gebietes, Wallach, bei diesen Körpern fast ausschließlich diese Art der Destillation und nur in Ausnahmefällen die Vakuumdestillation anwendet.

Das Gleiche beweisen noch weit schärfer die calorimetrischen Bestimmungen meines Kollegen W. A. Roth. Beispielsweise wichen die Verbrennungswärmen dreier Präparate Limonen²⁾ die sämtlich in gewöhnlicher Weise destilliert worden waren, nur um 1—2 ‰ von einander ab, während bei partieller Oxydation oder Polymerisation schwankende und vor allem zu niedrige Werte gefunden worden wären.

Der erwähnte Vorwurf von Hrn. Hantzsch ist daher ungerechtfertigt.

Dagegen trifft seine Vermutung, daß die Refraktionsmethode viel unempfindlicher als die Absorptionsmethode sei, vollkommen zu. Dies hätte Hr. Hantzsch aber schon aus meinen früheren Arbeiten entnehmen können,

¹⁾ B. 45, 553, 559 [1912]. ²⁾ A. 385, 106 [1911].

in denen ich bei jeder passenden Gelegenheit betont habe, daß die spektrochemische Untersuchung niemals die absolute Reinheit eines Präparats verbürgen kann. So schrieb ich z. B. nach einer Besprechung der spektroche-

mischen Konstanten von Kohlenwasserstoffen der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} : \text{CRR}'$:

»Wie weit unsere Kohlenwasserstoffe einheitlich sind, bleibt, wie stets bei derartigen Substanzen, eine offene Frage, die sich mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht streng beantworten läßt¹⁾.«

Und kürzlich: »Freilich ist dabei, wie stets, die Einschränkung zu machen, daß etwa vorhandene geringe Mengen isomerer Stoffe spektrochemisch nicht erkannt werden können²⁾.«

2. Auf Grund der absorptiometrischen Untersuchung einiger Terpene sagt Hr. Hantzsch, daß die Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode viele Vorzüge besitze. Angeführt werden als solche: größere Einfachheit und Anschaulichkeit, sowie größere Empfindlichkeit.

Was den ersten Punkt betrifft, so wird bei der Beurteilung, welche Methode einfacher ist, sehr der Umstand mitsprechen, auf welches Verfahren der Beobachter besser eingeübt ist. Die Bestimmung der Dichte und der vier Brechungsindices, sowie die Berechnung der Mol-Refraktion und -Dispersion aus diesen Daten, die durch das Roth-Eisenlohrsche Hilfsbuch außerordentlich erleichtert ist, erfordern im ganzen an Zeit je nach der Gewandtheit und Übung des Beobachters $1/2$ — $3/4$ Stunden, wenn, wie in der Regel, die Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden können, und man auf derartige Bestimmungen eingerichtet ist. Bei der anderen Methode muß das Absorptionsspektrum photographiert, die Platte entwickelt und schließlich eine genaue Zeichnung der Kurve angefertigt werden. Ich bezweifle daher, ob sich eine absorptiometrische Bestimmung in kürzerer Zeit erledigen läßt und einfacher ist. Jedenfalls dürfte dieser Punkt bei einem Vergleich beider Methoden keine wesentliche Rolle spielen.

Eine graphische Darstellung ist selbstredend im allgemeinen anschaulicher als eine Zahlenreihe. Ob aber im einzelnen Fall aus dem Vergleich einer Reihe, oft komplizierter, Kurven oder aus der Gegenüberstellung von Zahlen leichter und sicherer Schlüsse auf das Verhältnis der untersuchten Körper gezogen werden können, ist eine andere Frage, bei deren Beantwortung Übung und Gewohnheit wieder

¹⁾ B. 43, 3083 [1910].

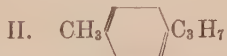
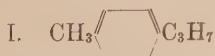
²⁾ A. 387, 251 [1912]. — Diese Arbeit war Hrn. Hantzsch bei Abfassung seiner Abhandlung noch nicht bekannt.

mitsprechen mögen. Auch auf diesen Punkt darf daher m. E. kein großes Gewicht gelegt werden.

Daß die Absorptionsmethode in den von Hrn. Hantzsch gegebenen Beispielen durch größere Empfindlichkeit ausgezeichnet ist, unterliegt keinem Zweifel. Indessen wäre noch zu ermitteln, wie weit dies allgemein zutrifft, wie weit im besonderen Homologe oder Isomere mit einer verschiedenen Stellung von Alkylen sich regelmäßig durch ihre Absorptionsspektren unterscheiden.

Noch wichtiger aber ist die Frage, wie weit in dieser größeren Empfindlichkeit der Methode ein unbedingter Vorzug zu erblicken ist. Mit Hilfe der weniger empfindlichen spektrochemischen Methode kann man bekanntlich die Zahl der Doppelbindungen in beliebigen Terpenderivaten ermitteln, vielfach endocyclische und semicyclische Doppelbindungen unterscheiden und in der Regel auch feststellen, ob in einem Molekül konjugierte Doppelbindungen irgendwelcher Art vorkommen oder nicht. Die wenigen Angaben, die bisher in dieser Beziehung über die Absorptionsmethode vorliegen, machen es wahrscheinlich, daß sie die Erkennung jener Konstitutionseigentümlichkeiten bei weitem nicht in gleicher Schärfe, wenn überhaupt, ermöglicht. Denn infolge des starken Einflusses sekundärer Konstitutionsfaktoren werden die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der einzelnen Körpergruppen verwischt, und an ihre Stelle treten allmähliche Übergänge. Tafel II der Hantzschschen Arbeit läßt dies besonders gut erkennen. Daraus folgt aber, daß die wichtige Aufgabe, die der Refraktometrie nach dem Urteil aller Terpenforscher bei den Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiete zukommt, zum mindesten vorläufig von der Absorptionsmethode nicht übernommen, geschweige denn besser gelöst werden kann.

Als Beweis führe ich nochmals die von Hrn. Hantzsch bei seinen Ausführungen leider nicht berücksichtigte Tatsache an, daß Crymble, Stewart, Wright und Rea¹⁾ aus dem Absorptionsspektrum des gewöhnlichen Terpinens folgerten, daß ihm nicht die Formel I, sondern II:



zukomme, während die chemische wie die spektrochemische Forschung in gleich unzweideutiger Weise die erste Formel als richtig erwiesen haben.

Allerdings ist es denkbar, daß die Absorptionsmethode berufen sein könnte, auf dem Gebiete der Terpenchemie eine wertvolle

¹⁾ Soc. 99, 1262 [1911].

Ergänzung der spektrochemischen Untersuchung zu bilden und gerade dort helfend einzugreifen, wo diese versagt. Über die Verteilung von Alkylen im Molekül und über die gegenseitige Lage von Doppelbindungen, soweit es sich nicht um den Gegensatz: konjugiert oder nicht-konjugiert handelt, vermag die heutige Spektrochemie im allgemeinen nichts Sicheres auszusagen. Sollte es sich herausstellen, daß die Absorptionsmethode infolge ihrer größeren konstitutiven Empfindlichkeit hierzu imstande ist, so würde sie eine äußerst erwünschte Bereicherung unserer physikalisch-chemischen Hilfsmittel zur Konstitutionserforschung darstellen.

Ob Aussicht hierzu vorhanden ist, darüber läßt sich noch nichts sagen, denn dazu gehören erst ausgedehnte systematische Untersuchungen, die hoffentlich von einem der auf dem Gebiete des Ultraviolett's tätigen Forscher in nicht zu ferner Zeit ausgeführt werden. So lange dies nicht geschehen ist, beschränkt sich die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene darauf, daß sie allem Anschein nach in vielen Fällen das empfindlichste Mittel ist, um die Reinheit einer Substanz festzustellen, während sie über deren Konstitution ähnlich bestimmte Auskunft wie die Refraktometrie nicht zu geben vermag.

3. In der zweiten Arbeit beschäftigt sich Hr. Hantzsch mit der Kritik, die ich an seiner absorptiometrischen und refraktometrischen Untersuchung des Acetessigesters und dessen Derivate geübt habe¹⁾. Ich muß zu meinem Bedauern auf eine größere Anzahl von Punkten dieser Gegenkritik eingehen, da Hr. Hantzsch eine Reihe von Behauptungen aufstellt, die einer Berichtigung bedürfen.

Gleich im Anfang (S. 559) ist Hrn. Hantzsch ein Versehen — das im Laufe der Arbeit nochmals (S. 563) wiederkehrt — untergelaufen, durch das der Ausgangspunkt unserer Kontroverse gänzlich verschoben wird. Hr. Hantzsch schreibt: »Wesentlich ist nur, daß meine nach Auwers »verblüffend wirkenden« Schlußfolgerungen über die geringere Genauigkeit der Refraktionsmethode vollkommen zu Recht bestehen«, und bemerkt gleichzeitig tadelnd, daß ich ein bereits zweimal berichtigtes Versehen seines Mitarbeiters dazu benutzt habe, »gewisse, durch die Berichtigung erledigte, also gar nicht mehr bestehende Differenzen zwischen den Resultaten der beiden optischen Methoden ausführlich zu diskutieren«. In Wirklichkeit mußte ich jene ursprünglichen Differenzen besprechen, denn grade sie waren es, die Hrn. Hantzsch zu einem Vergleich der Absorptions- und der Refraktionsmethode und zu einer abfälligen Kritik der letzteren veranlaßten. Dieses ungünstige Urteil über die spektrochemische Methode wurde aber von Hrn. Hantzsch bei jenen Berichtigungen nicht zurückgenommen. Ich führe ferner aus meiner Arbeit folgende Sätze (S. 3525) an:

¹⁾ B. 44, 3525 [1911].

»Aus diesen Versuchen zieht Hantzsch den Schluß, daß zwischen den Ergebnissen, zu denen er durch Untersuchungen der Absorptionsspektren des Acetessigesters und dessen Lösungen gelangt war, und den Resultaten der refraktometrischen Methode kein Widerspruch besteht, sondern nur noch »geringe Differenzen« verbleiben. Diese werden »der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode, zur Last gelegt . . . Jene Schlußfolgerung¹⁾ von Hantzsch mußte auf jeden, der den Inhalt der Arbeit genauer prüfte, verblüffend wirken. Einige Zahlen zum Beweis!«

Aus diesen Sätzen, in Verbindung mit den dann folgenden Beispielen, geht m. E. klar und deutlich hervor, daß ich nicht Hrn. Hantzschs Ansichten über die geringere Genauigkeit der refraktometrischen Methode »verblüffend« gefunden habe, sondern seinen Schluß hinsichtlich der »geringen Differenzen« in den Ergebnissen der beiden Methoden. Dies tue ich auch heute noch und erinnere daran, daß z. B. in Methylalkohol Brühl für den Acetessigester die der Ketoform entsprechende Molrefraktion gefunden hatte, während Hantzsch damals annahm, daß der Ester in diesem Medium zu 92% aus Enol bestehen sollte.

Wenn übrigens Hr. Hantzsch (S. 563) darin, daß nach seiner damaligen Auffassung der homogene Acetessigester »sehr stark enolisiert« sein sollte, während sich aus den refraktometrischen Bestimmungen höchstens 8—15% Enol berechnen, kein »entgegengesetztes Ergebnis« erblickt, so will ich über diese Ansicht nicht streiten, wenn ich sie auch nicht teilen kann.

4. Die von mir als falsch bezeichneten Zahlen werden von Hrn. Hantzsch aufrecht erhalten, denn sie sollen, wie in ausführlichen Darlegungen auseinandergesetzt wird, auf einer rationelleren Grundlage beruhen und tatsächlich richtiger sein als die von mir berechneten Werte. Damit sollen die von mir erhobenen Vorwürfe auf mich zurückfallen.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse umgekehrt, denn Hr. Hantzsch setzt sich bei seinen Berechnungen willkürlich über allgemein anerkannte Grundsätze der Spektrochemie hinweg und läßt sicher festgestellte Tatsachen außer acht.

Die Grundlage für die Ableitung von Atomrefraktionen bildet bekanntlich die von Landolt, Brühl und anderen Forschern an einem sehr umfangreichen Material festgestellte Regel, daß in beliebigen homologen Reihen die Molrefraktionen zweier auf einander folgender Glieder sich um einen konstanten Betrag unterscheiden, der somit das Refraktionsäquivalent der Gruppe CH_2 darstellt. Dieser Grundwert ist von sämtlichen Chemikern, die auf diesem Gebiet tätig waren, bei allen weiteren spektrochemischen Forschungen und Rechnungen als eine konstante Größe behandelt worden; nur hat sich selbstverständlich der absolute Wert dieser

¹⁾ Im Original nicht gesperrt.

Konstanten mit der wachsenden Genauigkeit der Beobachtungen usw. im Lauf der Zeiten etwas geändert, wie alle physikalischen oder chemischen Konstanten dies tun. Man hat dementsprechend, als es sich herausstellte, daß die Molrefraktion nicht lediglich eine additive, sondern in mindestens dem gleichen Maße eine konstitutive Größe ist, Abweichungen der gefundenen Molrefraktionen von den berechneten nicht auf eine Änderung des Refraktionswertes für CH_2 zurückgeführt, sondern stets in irgendwelchen Besonderheiten des Moleküls gesucht und meist auch gefunden, und so sind allmählich die verschiedenen spektrochemischen Regeln entstanden.

Hr. Hantzsch dreht die Sache gerade um, indem er in seiner letzten Arbeit (S. 560) sagt:

»Wenn man auf Unstimmigkeiten stößt, sind für Berechnungen innerhalb derselben Körperklasse die aus eindeutigen, nächstverwandten Stoffen sich ergebenden Zahlen« — als Refraktionsäquivalente für CH_2 — »zu verwenden«.

Mit dieser Annahme wechselnder Äquivalente für CH_2 setzt sich Hr. Hantzsch in Widerspruch mit dem Grundprinzip der Spektrochemie, und seine Rechnungen sind weder »nach Brühl«¹⁾ ausgeführt, noch prinzipiell richtiger.

Die Erklärung für die scheinbaren und wirklichen Schwierigkeiten, die Hr. Hantzsch ausführlich bespricht, liegt darin, daß Körper, die man ihren Formeln nach als homologe zu bezeichnen gewohnt ist, in ihrem chemischen oder physikalisch-chemischen Verhalten oder in beiden nicht selten ganz unerwartete und vorläufig unerklärliche Verschiedenheiten aufweisen. Besonders häufig findet man dies bei Dialkylderivaten, und gerade die Ester der Dimethyl- und Diäthyl-acetessigsäure sind typische Beispiele dafür. Hr. Hantzschs Meinung, daß seine Rechnungen richtiger seien, beruht aber auf dem Glauben, daß umgekehrt jene Substanzen »echte Homologe« und »nächstverwandte Stoffe« seien, und er erklärt die gebräuchlichen Refraktionsäquivalente für CH_2 in der Gruppe des Acetessigesters für unbrauchbar und unrichtig, weil sich bei ihrer Anwendung ergibt, daß der Dimethylester eine über die Theorie um etwa 0.3 erhöhte, der Diäthylester dagegen eine hinter der Theorie um etwa ebensoviel zurückbleibende Molrefraktion besitzt.

Das ist gewiß eine auffallende Tatsache, aber sie ist nicht auffallender als die andere Tatsache, daß sich der Dimethylester wesentlich leichter verseifen läßt als der Diäthylester, und sicher weniger auffallend als die weitere Tatsache, daß der Dimethylester durch

¹⁾ Ob die Deutung, die Hr. Hantzsch (S. 360 Anm.) dem Ausdruck »nach Brühl« gibt, »natürlich« ist, d. h. dem allgemeinen Brauch entspricht, unterlasse ich zu beurteilen.

wäßriges Ammoniak leicht und quantitativ in das zugehörige Amid verwandelt wird, während das Diäthylderivat bei der gleichen Behandlung völlig unverändert bleibt¹⁾.

Überdies hat Hr. Hantzsch selber einen weiteren interessanten Beweis dafür erbracht, daß die beiden Ester sich auch physikalisch nicht wie gewöhnliche Homologe verhalten. Er schreibt nämlich:

»Denn die oben von mir behandelte refraktometrische Abnormität zwischen Dimethyl- und Diäthyl-Ester zeigt sich auch in ihrer Absorption. Die Kurven der beiden Homologen sind nicht, wie in normalen Fällen, einander parallel und fast identisch, sondern verlaufen getrennt und kreuzen sich sogar.«

Mit diesen klaren Worten bestätigt Hr. Hantzsch, daß die refraktometrische Anomalie jener Verbindungen nichts mit der Art, wie man die Molrefraktionen berechnet, zu tun hat, sondern in dem Wesen dieser beiden Körper, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften so merkwürdige Verschiedenheiten aufweisen, begründet ist. Um so weniger ist es zu verstehen, daß Hr. Hantzsch trotz der von ihm selber erkannten Abnormität im Verhalten dieser Ester daran festhält, daß gerade sie in diesem Falle zur Ableitung der »richtigen« und »einzig brauchbaren« Refraktionswerte für CH_2 geeignet seien.

Es ist nach dem Gesagten überflüssig, auf die von Hrn. Hantzsch angestellten Berechnungen hier im Einzelnen einzugehen; nur sei auf den schroffen Widerspruch hingewiesen, der darin liegt, daß Hr. Hantzsch als Vorzug seiner Rechenweise hervorhebt, daß sie zu normalen refraktometrischen Beziehungen zwischen dem dimethyl-acetessigsäuren Methyl und dem diäthyl-acetessigsäuren Äthyl führen, während er umgekehrt selber durch die Absorptionsmethode die tatsächlich vorhandene refraktometrische Abnormität dieser Körper bestätigt. Auch daß die Abweichungen der von Hrn. Hantzsch mit seinen willkürlichen CH_2 -Werten berechneten Zahlen von den mit den normalen Werten erhaltenen nicht »von neuem die Unsicherheit des Fundaments der Refraktionsmethode bestätigen« (S. 562), braucht kaum erwähnt zu werden²⁾.

¹⁾ H. Meyer, M. 28, 1 [1907]. — Vergl. auch M. 27, 44 [1906]; B. 39, 198 [1906], sowie Analyse und Konstitutionsermittlung usw., 2. Aufl., S. 500 [1909].

²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß auch bei anderen alkylierten Acetessigestern spektrochemische Eigentümlichkeiten beobachtet worden sind, doch ist das bisher vorliegende Material z. T. noch nicht genügend sicher. Daß auch in chemischer Beziehung diese Körper immer noch neue Probleme bieten, beweist die jüngste Veröffentlichung von Tafel (B. 45, 437 [1912]), in der eine ganz neue Hypothese über die Konsti-

5. Im Anschluß an die Erörterungen über die Berechnungsweise bemerkt Hr. Hantzsch, daß auch mir Widersprüche und Unrichtigkeiten bei meiner Kritik untergelaufen seien. In dem einzigen Beispiel, das Hr. Hantzsch dafür anführt, ist mir allerdings ein Versehen begegnet, denn ich habe am Schlusse des betreffenden Passus (S. 3527) statt »des Diäthyl-acetessigesters« »der Dialkyl-acetessigester« geschrieben. Daß ich allein den ersteren meinte, ergibt sich aus dem Zusammenhang, da ich nur von der Diäthyl-Gruppe spreche und nur den Wert, der als Mittel aus den Beobachtungen am Diäthyl-acetessigester abgeleitet ist, erörtere. Im übrigen gebe ich gern zu, daß es zweckmäßig gewesen wäre, wenn ich daneben auch auf das abweichende Verhalten des Dimethyl-Esters hingewiesen hätte¹⁾. Aber dann hätte ich mich ausführlicher über das Verhältnis der beiden Ester (vergl. oben) verbreiten müssen, und dies schien mir an jener Stelle nicht erforderlich, da ich im wesentlichen nur darauf hinweisen wollte, daß eine absolute Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie bei spektrochemischen Beobachtungen nicht zu erwarten sei. Übrigens habe ich beim Lesen jenes Abschnittes noch ein weiteres Versehen von mir entdeckt, das hiermit berichtet werde: auf Z. 17 von oben muß es statt » $2 \times \text{CH}_2$ « » $4 \times \text{CH}_2$ « heißen.

6. In seiner früheren Arbeit²⁾ berechnet Hr. Hantzsch die Mol-Refraktion und -Dispersion des Oxy-crotonsäureesters einmal aus den entsprechenden Größen des Äthoxy-crotonsäureesters, ein zweites Mal aus den Atomrefraktionen, weist auf die Verschiedenheit der beiden Zahlenreihen hin und fährt dann fort:

»Ferner sei auch auf eine andere³⁾, vorläufig nicht erklärliche Unstimmigkeit³⁾ aufmerksam gemacht«.

Daraus muß der Leser schließen, daß auch jene erste Differenz von Hrn. Hantzsch als eine Unstimmigkeit angesehen wird, zumal am Schluß des Abschnittes »die erwähnten Unstimmigkeiten« — andere werden nicht erwähnt — »auf die Inkonstanz der Refraktionsäquivalente im allgemeinen« zurückgeführt werden.

Auf meinen Hinweis (S. 3526), daß in dem angeführten Falle die verschiedenen Berechnungsweisen deswegen verschiedene Werte liefern, weil das eine Mal der exaltierende Einfluß der Konjugation zum Ausdruck komme, das andere Mal aber vernachlässigt werde, erklärt Hr. Hantzsch jetzt (S. 562,

tution des Acetessigesters und seiner Alkylderivate aufgestellt wird. Rein formal würde die Annahme, daß z. B. die dialkylierten Acetessigester Gemische von Keto- und Oxyd-Formen seien, eine Erklärung für manche — nicht für alle — spektrochemische Beobachtungen an diesen Körpern bieten. Indessen kann dieser Frage erst näher getreten werden, wenn Hr. Tafel die beabsichtigte genauere Prüfung seiner Hypothese ausgeführt hat, was ihm hoffentlich bald vergönnt sein wird.

¹⁾ Eine besondere Untersuchung über das spektrochemische Verhalten von Dialkylverbindungen verschiedener Art habe ich schon vor längerer Zeit begonnen, doch ist sie wegen anderer Arbeiten noch nicht weit vorgeschritten.

²⁾ B. 43, 3065 [1910].

³⁾ Im Original nicht gesperrt.

Anm.), daß er dies gewußt und als Kenner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten jene Differenzen vorausgesehen habe. Dann ist aber nicht zu verstehen, warum Hr. Hantzsch diese Differenzen damals als eine Unstimmigkeit hingestellt hat; jedenfalls mußte seine Darstellung auf Leser, die mit diesen spektrochemischen Feinheiten nicht vertraut sind, irreführend wirken und unbegründete Zweifel an der Zuverlässigkeit der refraktometrischen Methode erwecken.

Bemerkt sei noch, daß Hr. Hantzsch in diesem Falle bei seinen Rechnungen die Brühl'schen Refraktionsäquivalente für CH_2 benutzt hat; er rechnet also in derselben Arbeit mit verschiedenen Werten, ohne dies irgendwie kenntlich zu machen.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß die Berechnung der Mol-Refraktion des Oxy-crotonsäureesters aus der des Äthoxycrotonsäureesters in der von Hrn. Hantzsch angewandten Form an und für sich unrichtig ist, weil beide Körper nicht im Verhältnis der Homologie zu einander stehen, und bei der gewählten Berechnungsweise der Unterschied der Refraktionsäquivalente von O' und O'' nicht berücksichtigt wird ¹⁾.

7. Auch die Betrachtungen, die Hr. Hantzsch über die Unsicherheit der Ableitung von Refraktionsäquivalenten anstellt (S. 562), treffen nicht zu; namentlich werden hierbei nicht Stoffe ohne jeden Grund ausgeschaltet, wenn auch die Autoren der Kürze halber nicht immer die Gründe angegeben haben, die zur Ausschließung dieser oder jener Bestimmungsreihen geführt haben. In dem von Hrn. Hantzsch zitierten Beispiel hat Hr. Eisenlohr einige — nicht alle — Allylderivate deswegen bei der Berechnung ausgeschlossen, weil begründeter Verdacht bestand, daß die betreffenden Präparate nicht frei von Polymerisationsprodukten waren. Daß Allylderivate nicht etwa, wie Hr. Hantzsch zu folgern scheint, refraktometrische Anomalien aufweisen, geht aus Bestimmungen hervor, die Moosbrugger und ich kürzlich ²⁾ veröffentlicht haben, denn bei sämtlichen, von uns untersuchten Allylverbindungen stimmten die gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionen mit den in üblicher Weise berechneten sehr befriedigend überein.

8. Hr. Hantzsch schließt weiter (S. 563) aus der von Willstätter festgestellten Tatsache, daß Cyclooctatetraen trotz seiner konjugierten Doppelbindungen normales Brechungsvermögen besitzt, daß die von mir betonte »Zuverlässigkeit und Genauigkeit, mit der die Refraktionsmethode auch die Anwesenheit von Konjugationen usw. anzeigt«, tatsächlich gar nicht vorhanden sei. Hr. Hantzsch vergißt dabei, daß ich in meinen Arbeiten immer von neuem betont habe, daß man die Spektrochemie zur Konstitutionsbestimmung nur dann verwenden kann, »wenn alle Faktoren, die im Molekül einer bestimmten Verbindung deren optisches Verhalten beeinflussen können,

¹⁾ Ich habe dies erst beim erneuten Lesen der Hantzsch'schen Arbeit bemerkt.

²⁾ A. 387, 167 [1912].

bereits durch Untersuchung analog gebauter Substanzen ihrer Wirkung nach hinreichend bekannt geworden sind«; und daß »die Übertragung von Regeln, die sich bei einer Verbindungsgruppe ergeben haben, auf eine Klasse ganz anders gebauter Substanzen ohne vorhergehende experimentelle Prüfung nicht statthaft ist¹⁾. Und ebenso unzweideutig habe ich diesen Standpunkt am Schlusse (S. 3542) meiner von Hrn. Hantzsch kritisierten Arbeit zum Ausdruck gebracht. Ob das Cyclooctatetraen, dieser Körper von ganz neuem, ohne Analogie dastehendem Typus, refraktometrische Exaltationen aufweisen würde oder nicht, ließ sich ebensowenig im voraus beantworten, wie etwa die Frage, ob sich die Substanz in ihrem chemischen Verhalten den ungesättigten, hydroaromatischen Verbindungen oder den Benzolderivaten anschließen würde.

9. Ich hatte darauf hingewiesen (S. 3537 f.), daß Baly und Desch aus dem ultravioletten Spektrum des Äthyl-acetessigesters geschlossen hätten, diese Substanz sei in Alkohol als reines Keton vorhanden, während Hantzsch aus dem gleichen Spektrum folgere, daß ein Keto-Enol-Gemisch vorliege. Hr. Hantzsch bemerkt dazu (S. 565), daß diese »angeblich« bestehenden Differenzen in der Deutung der Resultate »der mangelnden Kenntnis des Sachverhalts von Auwers« zur Last fallen, denn Baly habe gar nicht aus dem Ultraviolettpektrum des Äthyl-acetessigesters »geschlossen«, daß dieser Ester in Alkohol als homogenes Keton gelöst sei, sondern er habe dies »willkürlich angenommen«, aber nicht mit Recht.

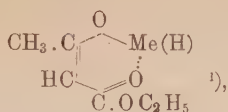
Baly und Desch haben aus ihren spektrochemischen Untersuchungen über tautomere Verbindungen u. a. den Schluß gezogen, daß weder reine Keto-, noch reine Enol-Formen einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett haben, sondern nur Keto-Enol-Gemische. Sie fanden in dem Absorptionsspektrum jenes Esters »no trace of a band« und folgerten demgemäß: »These results pointed to the fact that the ethyl acetoacetate was entirely of the ketonic form²⁾. Warum dies nach Hrn. Hantzsch kein »Schluß«, sondern eine »willkürliche Annahme« sein soll, vermag ich nicht einzusehen; auch verstehe ich nicht, warum die Differenzen in der Deutung der Resultate nur »angeblich« bestehen sollen.

10. Ferner wirft mir Hr. Hantzsch vor (S. 565), den Tatbestand betreffend des Natracetessigesters unrichtig dargestellt zu haben.

Erstens habe ich erwähnt (S. 3538), daß zur Erklärung der selektiven Absorption im Ultraviolett Baly und Desch, Hantzsch und endlich Ley drei ganz verschiedene Hypothesen aufgestellt haben. An dieser Tatsache wird dadurch nichts geändert, daß Hr. Hantzsch erklärt, Balys Hypothese von der Isorrhopsis definitiv widerlegt zu haben, und Leys Erklärung als nicht genügend bezeichnet. Zweitens sagte ich (S. 3530):

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 121 [1911].

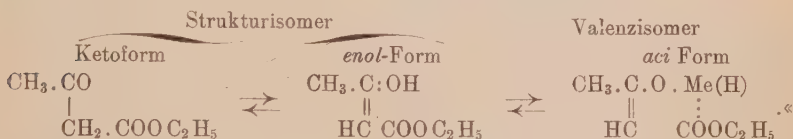
²⁾ Soc. 85, 1033 [1904].

aci-Form

»nachgewiesen« sei, ist ein Irrtum von Hantzsch.»

Derivate leitete Hr. Hantzsch mit folgendem Satz (S. 3054) ein:

Monosubstitutionsprodukte drei verschiedene Formen nachgewiesen worden, die durch zwei Gleichgewichte mit einander verbunden sind:



vielleicht als Gleichgewicht der beiden stereoisomeren Modifikationen auftrate.

Das alles ist m. E. so klar, daß ich dem nichts hinzuzufügen brauche.

sie — aus leicht ersichtlichen Gründen — daran »erinnern« würden.

über die Natur des Acetessigesters angestellt hat, in der Luft schweben (S. 566), sondern diejenigen, die sich auf die Natur der Salze dieses Esters beziehen (S. 3540). Das ist, namentlich im vorliegenden Fall, ein sehr wesentlicher Unterschied.

ring des Cyclooctatetraens refraktometrisch viel indifferenter ist als der Sechsring des Benzols«, und fährt fort: »Hierdurch wird sogar wahrscheinlich, daß die refraktometrische Exaltation in Sechsringen ihr Maximum erreicht.«

unverständlich. ergibt man nämlich die für Cyclooctatetraen und Benzol gefundenen Molrefraktionen (M_D) mit den Werten, die sich hierfür mit den alten oder den neuen Atomrefraktionen berechnen, so erhält man folgendes Bild:

¹⁾ In meiner früheren Arbeit ist in der Formel ein Punkt zuviel.

	Alt	Neu		Alt	Neu
Ber. für $C_6H_6 \sqrt[4]{4}$	35.24	35.08	Ber. für $C_6H_6 \sqrt[3]{3}$	26.43	26.31
Gef.	35.20	35.20	Gef.	26.14 ¹⁾	26.14 ¹⁾
	- 0.04	+ 0.12		- 0.29	- 0.17

Benzol weist also überhaupt keine Exaltation auf, sondern das Gegenteil; die beiden Kohlenwasserstoffe verhalten sich also in refraktometrischer Hinsicht gerade umgekehrt, als es nach Hrn. Hantzsch der Fall sein soll.

Im übrigen ist es bekannt, daß auch die Hydrobenzolderivate mit konjugierten endocyclischen Doppelbindungen im allgemeinen verhältnismäßig niedrige Exaltationen besitzen, was auch gegen die Hantzschsche Annahme spricht.

14. Der Schlußbemerkung von Hrn. Hantzsch (S. 566), daß mein Wunsch, die Bezeichnung »Spektrochemie« für die Refraktionsmethode zu reservieren, sachlich nicht zu begründen sei, stimme ich vollkommen zu, denn daß die Absorptionsmethode im weiteren Sinne des Wortes auch eine spektrochemische Methode ist, fällt mir nicht ein bestreiten zu wollen. Lediglich aus historischen Gründen erscheint es mir zweckmäßig, an der engeren Begrenzung des Begriffes Spektrochemie festzuhalten, da durch die Arbeiten von Brühl die Worte: Spektrochemie, spektrochemisches Verhalten, spektrochemische Methode, spektrochemische Konstitutionsbestimmung usw. eine ganz bestimmte Bedeutung erhalten haben, und diese sich allgemein eingebürgert hat. Eine nachträgliche Erweiterung des Begriffes könnte daher leicht zu Mißverständnissen führen. Doch ist dies, wie gesagt, lediglich eine Zweckmäßigkeitsfrage.

Auch stelle ich keineswegs in Abrede, daß die beiden Methoden theoretisch zusammengehören; nur aus praktischen Gründen bin ich dagegen, daß man beide »in einen Topf wirft«, d. h. daß man sie als gleichwertig ansieht und beispielsweise unterschiedslos von einer spektrochemischen Konstitutionsbestimmung redet, wenn man die eine oder die andere Methode angewendet hat. Denn daß die beiden Methoden, wie ich schrieb, in ihrem Wesen, ihrer experimentellen Begründung und ihrer Leistungsfähigkeit verschieden von einander sind, läßt sich nicht ernstlich bestreiten.

Bei meinen Untersuchungen über die Verwertbarkeit der Spektrochemie für die Zwecke der Konstitutionsermittlung bin ich von Anfang an bestrebt gewesen, die Grenzen der Methode offen und klar

¹⁾ Mittel der Einzelwerte von Brühl (26.13), Landolt und Jahn (26.15) und Perkin sen. (26.13). — B. 27, 1066 [1894]; Ph. Ch. 10, 303 [1892]; Soc. 77, 273 [1900].

zu kennzeichnen, und habe u. a. zu diesem Zweck zusammen mit Eisenlohr¹⁾ an einigen Beispielen absichtlich gezeigt — sehr gegen den Rat und Wunsch von Brühl, der davon eine Schädigung der Spektrochemie befürchtete —, daß bei unvollständiger Kenntnis der in Betracht kommenden Faktoren irrtümliche Schlüsse aus refraktometrischen Bestimmungen gezogen werden können. Aber wenn ich auf der einen Seite immer wieder betont habe, daß in zweifelhaften Fällen Vorsicht geboten sei, durfte ich auf der anderen Seite mit Recht darauf hinweisen, daß innerhalb zahlreicher Körpergruppen, namentlich durch die Arbeiten von Eisenlohr und mir, so charakteristische zahlenmäßige Beziehungen zwischen Konstitution und refraktometrischen Konstanten festgestellt worden sind, daß man sich hier auf völlig sicherem Boden befindet.

So weit ist die Absorptionsmethode noch nicht, denn die in Fülle vorhandenen interessanten Beobachtungen über das ultraviolette Spektrum der verschiedenen Körperklassen haben ausschließlich qualitativen Charakter, soweit es sich um die Abhängigkeit des Spektrums von der Konstitution handelt. Daß weitere Forschungen vielleicht in dieser Hinsicht Wandel schaffen werden und die Absorptionsmethode zu einer wertvollen Ergänzung der Refraktionsmethode machen können, bemerkte ich bereits im Eingang dieser Arbeit, doch bleibt die Erfüllung dieser Hoffnung einstweilen fraglich.

Was endlich die Brauchbarkeit der beiden Methoden zur Lösung von Tautomerie-Problemen, namentlich zur Ermittlung von Gleichgewichtsverhältnissen, betrifft, so habe ich bereits früher selber erklärt (S. 3541 f.), daß die Refraktionsmethode hier gegenüber anderen Methoden in der Regel, vor allem, wenn es sich um Lösungen handelt, erst in zweiter Linie in Frage kommen wird. Daß die Anwendung der Absorptionsmethode zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen an sich ein interessantes und dankenswertes Unternehmen darstellt, verkenne ich keineswegs; ob und wie weit dieses Verfahren aber den anderen überlegen ist, bleibt noch festzustellen, denn dazu muß die Methode erst an einer größeren Anzahl von Beispielen geprüft werden, damit man den Bereich ihrer Anwendbarkeit und vor allem den Grad ihrer Genauigkeit, der noch recht zweifelhaft erscheint²⁾, besser kennen

¹⁾ B. 43, 827 [1910].

²⁾ Vgl. Hantzsch, B. 44, 1773 f. [1911]: »Die für die drei Schwingungszahlen hiernach berechneten Einzelwerte weichen allerdings meist erheblich von einander ab. Diese Abweichungen beruhen natürlich auf Ungenauigkeiten

lernt. Man wird daher warten müssen, bis Hr. Hantzsch seine Untersuchungen auf weitere tautomere Verbindungen ausgedehnt hat, denn erst an der Hand eines genügend umfangreichen Materials wird sich ein sicheres Urteil über den Wert des Verfahrens an sich und im Vergleich zu den anderen Methoden gewinnen lassen.

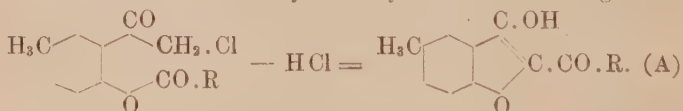
Im übrigen möchte ich zum Schluß die Hoffnung aussprechen, daß Hr. Hantzsch auf Grund einer vorurteilslosen, eingehenden Prüfung der spektrochemischen Methode und ihrer Leistungen zu dem günstigeren Urteil zurückkehren werde, das er früher über sie gehabt hat¹⁾, zumal an der Änderung seiner Meinung in letzter Linie nur ein unglücklicher Zufall Schuld trägt. Denn wenn Hrn. Hantzsch bei der ersten Bearbeitung seiner absorptiometrischen Versuche über den Acetessigester usw. nicht ein wesentliches Versehen untergelaufen wäre, er vielmehr sogleich die richtige Zusammensetzung der Keto-Enol-Gemische erkannt hätte, würde Hr. Hantzsch schwerlich Anlaß genommen haben, die Brauchbarkeit und Genauigkeit der spektrochemischen Methode in dem Maße anzuzweifeln und zu bestreiten, wie er es ohne Grund leider jetzt tut.

Greifswald. Chemisches Institut.

128. K. Auwers: Weiteres über die *C*-Acyllderivate der 2-Oxy-cumarone.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Vor einiger Zeit²⁾ teilte ich mit, daß die Ester des *o*-Chlor-aceto-*p*-kresols bei der Behandlung mit Alkalicarbonaten Chlorwasserstoff abspalten und durch eine eigentümliche Atomverschiebung in Ketoderivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons übergehen:



Die im Folgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck, die angenommene Konstitution dieser Körper noch sicherer zu beweisen und ihren chemischen Charakter schärfer festzustellen.

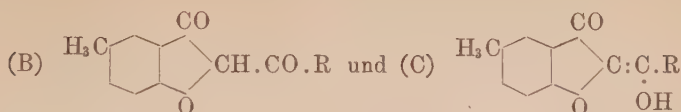
der optischen Methode. . . . Danach sind natürlich auch die angeführten Mittelwerte nur Annäherungswerte.«

„Da er (der homogene Acetessigester) wegen der starken Absorption nur in sehr dünnen Schichten bis zu 0.02 mm photographirt werden konnte, . . . so ist die optische Methode in diesem Falle besonders ungenau und irreführend.«

¹⁾ Vgl. B. 43, 105 [1910].

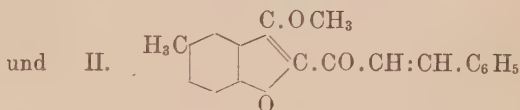
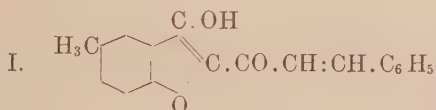
²⁾ B. 43, 2192 [1910].

In ersterer Hinsicht kam es vor allem darauf an, die desmotropen Formeln



noch bestimmter auszuschließen.

Das Schema (C) kann nicht mehr in Frage kommen, da es inzwischen gelungen ist, sowohl von dem freien Aceto-Derivat ($R = CH_3$), wie von dessen Methyläther Benzalverbindungen herzustellen, denen nur die Formeln

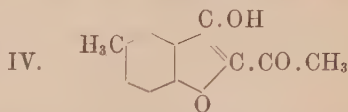
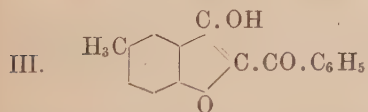


zukommen können.

Formel (B) läßt sich nicht mit der gleichen Sicherheit widerlegen; da aber auch alle neueren Versuche, eine zweite Ketogruppe in den fraglichen Verbindungen nachzuweisen, erfolglos geblieben sind, diese Substanzen samt ihren Semicarbazonen, Phenylhydrazonen usw. sich vielmehr bei allen Reaktionen ausnahmslos wie hydroxylhaltige Körper verhalten, kann auch jene Formel nicht ernstlich in Betracht gezogen werden.

Fraglich könnte höchstens sein, ob vielleicht neben den stabilen Keto-Enol-Formen dieser Substanzen auch labile Diketo-Modifikationen existenzfähig sind.

Bereits früher ist angegeben worden, daß das Benzo-Derivat III sowohl in dünnen, feinen Nadeln, wie in derben, vierseitigen



Platten auftreten kann. Irgend welche chemische Unterschiede haben sich bei diesen beiden Modifikationen nicht feststellen lassen; auch schmelzen sie beide bei der gleichen Temperatur —

112° — vielleicht weil sich die unbeständigere Form während des Erhitzens bereits in die andere verwandelt¹⁾).

Deutlicher sind die Unterschiede der beiden Modifikationen, die beim Aceto-Derivat (IV) bestehen. Neben der früher beschriebenen Form vom Schmp. 86—87° existiert eine zweite, die bei 103—104° schmilzt, und man kann nach Belieben die eine Substanz in die andere verwandeln. Aber auch in diesem Falle spricht nichts dafür, daß die beiden Modifikationen chemisch verschieden von einander sind, sondern die Versuche, deren Einzelheiten im experimentellen Teil besprochen werden, machen es wahrscheinlich, daß auch hier nur ein Fall von Dimorphismus der Keto-Enol-Form vorliegt.

Man kann nach alledem an dem Schema (A) für diese Acyl-oxy-cumarone festhalten.

Danach können diese Verbindungen ihrer Konstitution nach einmal mit den aromatischen *o*-Oxy-ketonen und andererseits mit den Enolformen der β -Diketone vom Typus des Benzoyl-Acetons und -Benzophenons verglichen werden. Es war daher zu ermitteln, welcher von diesen beiden Körpergruppen sich jene Ketone in ihrem chemischen Verhalten anschließen.

Gegen Keton-Reagenzien verhalten sich die Körper, soweit sie überhaupt mit ihnen reagieren (vergl. die frühere Mitteilung), wie die aromatischen Oxy-ketone. Denn sie bilden, wie diese, normale und beständige Semicarbazone und Phenylhydrazone, während bekanntlich jene β -Diketone statt dessen mehr oder weniger leicht Pyrazolderivate liefern. Ob sich bei höherer Temperatur oder durch bestimmte Agenzien auch die Cumaron-Abkömmlinge in Pyrazole umwandeln lassen, ist noch nicht sicher festgestellt; nach vorläufigen Versuchen, die mit dem Phenylhydrazon des 1-Aceto-2-oxy-cumarons angestellt wurden, kann man sagen, daß jedenfalls dieses Hydrazon keine ausgeprägte Neigung zur Umlagerung in ein Pyrazol-derivat besitzt.

Auch die Acylverbindungen dieses Phenylhydrazons entsprechen in jeder Beziehung den analogen Benzolderivaten. Hervorgehoben sei nur Folgendes:

Bei meinen Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten konnte ich u. a. feststellen, daß *O*-Ester der allgemeinen

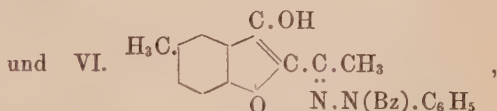
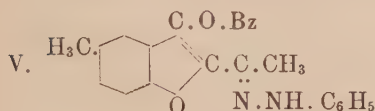
¹⁾ Bei manchen, frisch aus Alkohol umkrystallisierten Präparaten wurde beobachtet, daß sie beim Einbringen in ein Bad von 90—95° schmolzen, wieder erstarrten und darauf bei 112° zum zweitenmal schmolzen. Näher verfolgt wurde die Erscheinung nicht, da sich die beiden Modifikationen der Aceto-Verbindung bequemer untersuchen ließen.

Form A durch Erhitzen mit Eisessig in die isomeren *N*-Derivate B übergeführt werden:



Im Zusammenhang damit steht die weitere Tatsache, daß die Hydrazone A bei der reduktiven Spaltung Anilin und Säureanilid, die isomeren Verbindungen B aber nur Säureanilid liefern.

Entsprechend bestehen die beiden isomeren Verbindungen



von denen die erste bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin und Benzanilid bildet, während aus der zweiten nur Benzanilid entsteht. Wahrscheinlich geht auch der *O*-Ester beim Kochen mit Eisessig in das *N*-Derivat über, doch läßt sich dies nicht bestimmt behaupten, da das erhaltene alkalilösliche Reaktionsprodukt nur unvollkommen gereinigt werden konnte. Übrigens beweist die Tatsache, daß bei der Reduktion des *O*-Esters ein Teil der Benzoylgruppen zum Stickstoff wandert, genügend den phenolischen Charakter des Hydroxyls im Aceto-oxy-cumaron, denn am alkoholischen Sauerstoff haften die Acyle so fest, daß sie, nach den bisher vorliegenden Beobachtungen, der gleichen Wanderung nicht fähig sind.

Acyliert man das methylierte Aceto- oder Benzo-oxy-cumaron, so entstehen — nach verschiedenen Methoden — regelmäßig *O*-Ester

vom Schema $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{Ac} \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$, von denen einige bereits früher

beschrieben worden sind. Die Bildung von *C*-Acylverbindungen wurde bisher in keinem Falle beobachtet. Auch hierin stimmen diese Körper mit den aromatischen Oxyketonen überein, während bei der Acylierung von β -Diketonen je nach den Versuchsbedingungen entweder *O*-Ester oder *C*-Acylverbindungen oder beide neben einander entstehen.

In bemerkenswertem Gegensatz zu den besprochenen Reaktionen steht das Verhalten jener Cumaronderivate bei der Alkylierung. Die Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse hat viel Mühe

verursacht, da die verschiedene Wirkungsweise von Halogenalkylen und Alkylsulfaten (vergl. die nachfolgende Mitteilung) bei Beginn dieser Versuche noch nicht bekannt war, und der Zufall es wollte, daß die Alkylierung zuerst gerade unter den Bedingungen untersucht wurde, unter denen der Prozeß, wie später erkannt wurde, den verwickeltesten Verlauf nimmt.

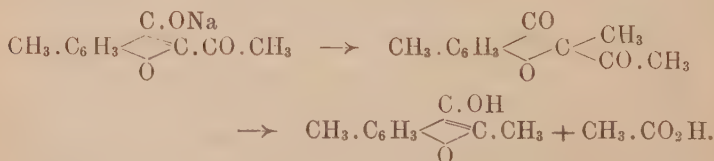
Genauer wurde nämlich zunächst die Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat in Methylalkohol auf das Methyl-aceto-oxy-cumaron studiert. Alle diese Versuche, bei denen das Mengenverhältnis der Komponenten, Art und Dauer des Erhitzens und andere Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise geändert wurden, lieferten ölige Produkte, die zwar unter vermindertem Druck leidlich konstant siedeten, aber bei den Analysen wechselnde Zahlen gaben und Gemische von indifferenten und schwach sauren Substanzen zu sein schienen. Als einziger gut charakterisierter Bestandteil ließ sich aus diesen Gemengen regelmäßig ein krystallisierter Körper vom Schmp. 63° isolieren. Dieser wurde anfangs für den gesuchten Methyläther des Ketons angesehen, bis eine Reihe von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen unzweifelhaft erwies, daß er das Produkt einer Spaltung sein müsse. Die Ausbeute an dieser Substanz schwankte, doch bildete sie stets das Hauptprodukt der Reaktion.

Die weitere Untersuchung ergab, daß in dem Körper das 1.4-Dimethyl-cumaranon oder 1.4-Dimethyl-2-oxy-cumaron (VII) vorlag. Abgesehen von den Eigenschaften der Verbindung bewies dies vor allem ihre Synthese, die nach der Gleichung:



glatt verlief.

Die Entstehung dieser Substanz deutete darauf hin, daß bei der Methylierung des ursprünglichen Ketons primär der Hauptsache nach ein C-Methylderivat entstanden war, das unter dem Einfluß des vorhandenen Alkalis dann nach bekannten Analogien gespalten worden war:



Ob daneben auch O-Methyläther gebildet worden war, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, ist aber wahrscheinlich.

Bestätigt wurde diese Auffassung des Reaktionsverlaufes durch analoge Versuche mit dem 4-Methyl-1-benzo-2-oxy-cumaron (III). Als beispielsweise dieses Keton mit Jodmethyl, Natriummethylat und Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt wurde, bestand das Reaktionsgemisch zum allergrößten Teil aus dem Dimethyl-oxy-cumaron vom Schmp. 63° und Benzoesäure-methylester, d. h. aus den Spaltprodukten des *C*-Methylderivats vom ursprünglichen Keton. Daneben konnte in geringer Menge der isomere *O*-Äther (VIII), der



bei 77—78° schmilzt, isoliert werden.

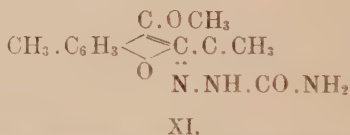
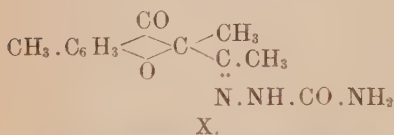
Unter den angegebenen Bedingungen verläuft also die Methylierung dieser Cumaronderivate genau wie die der β -Diketone, die gleichfalls *C*-Alkylderivate liefern, während aus den aromatischen Oxyketonen deren *O*-Äther entstehen. Auch der freiwillige Zerfall der *C*-Alkylderivate der Oxycumaron-Ketone entspricht dem Verhalten der β -Diketone mit einem aromatischen Radikal; denn wenn man z. B. Benzoylacetone mit Jodmethyl und Natriummethylat zu methylieren versucht, so erhält man, wie schon Claisen fand, an Stelle des erwarteten Methylierungsprodukts dessen Spaltderivate: hauptsächlich Phenyl-äthyl-keton und Essigsäure.

Während bei der besprochenen Methylierungsart die *O*-Äther der acylierten Oxy-cumarone nur als Nebenprodukte in ganz untergeordneter Menge auftreten, werden sie ausschließlich oder fast ausschließlich gebildet, wenn man Dimethylsulfat auf die wäßrig-alkalische Lösung der Oxyketone einwirken läßt. Ob überhaupt daneben geringe Mengen der isomeren *C*-Alkylderivate oder deren Spaltungsprodukte entstehen, ist fraglich. Bei dieser Methylierungsweise verhalten sich also die Cumaronderivate wie die aromatischen Oxyketone.

Auch die chemischen Eigenschaften dieser *O*-Äther entsprechen mehr denen der Phenoläther, denn sie sind gegen Laugen auch in der Hitze beständig und werden nur durch heiße Säuren verseift. Untersucht wurde außer dem oben erwähnten *O*-Methyläther des Benzo-Derivates die analoge Verbindung des Aceto-Körpers, die bei 98° schmilzt (IX).

Da die *C*-Alkylderivate der acylierten Oxy-cumarone wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien direkt nicht faßbar waren, wurde versucht, ob vielleicht ihre Semicarbazone beständiger seien und isoliert werden könnten. Zu diesem Zweck behandelte man das Semicarbazon des Aceto-Derivates mit Jodmethyl und Alkali, nachdem Vorversuche mit dem Semicarbazon des *o*-Aceto-*p*-kresols

gezeigt hatten, daß in diesem das Hydroxyl glatt methyliert werden kann, ohne daß dabei der Semicarbazid-Rest eine Veränderung erleidet. Die Methylierung jenes Semicarbazons führte zu einem Gemisch verschiedener Produkte, aus dem zwei Semicarbazone und das Dimethyl-oxy-cumaron vom Schmp. 63° isoliert werden konnten. Das Auftreten dieses Körpers zeigte an, daß, wie bei der Methylierung des freien Ketons, ein Teil des entstandenen C-Methyl-Derivats Spaltung erlitten hatte. Ein anderer Teil war jedoch der Zersetzung entgangen, denn das eine der beiden Semicarbazone, das bei 223° schmolz, enthielt ein an Kohlenstoff gebundenes Methyl, da es bei der Spaltung mit Schwefelsäure das eben erwähnte Dimethyl-oxy-cumaron lieferte. Allerdings ist es fraglich, ob es das normale Semicarbazon von der Formel X darstellte; Näheres darüber findet sich im experimentellen Teil.



Das andere, in geringerer Menge entstandene Semicarbazon erwies sich als das O-Methyl-Derivat XI (vergl. unten). Die Methylierung mit Jodmethyl und alkoholischem Alkali erfolgt also auch beim Semicarbazon ganz überwiegend am Kohlenstoff. Der Umstand, daß daneben etwas O-Äther entsteht, läßt vermuten, daß dies auch bei der entsprechenden Methylierung des freien Ketons der Fall sein wird.

Die Methylierung mit Dimethylsulfat und wäßrigem Alkali führt wie beim freien Keton glatt zu einem O-Methyläther (XI). Dieses methylierte Semicarbazon kommt in zwei Modifikationen vor, von denen die eine, schwerer lösliche, bei 240°, die andere bei 173° schmilzt. Heißer Eisessig und ähnliche Mittel lagern die niedriger schmelzende Form in die höher schmelzende um. Ob es sich hier um Stereoisomerie handelt, läßt sich auf Grund der bisherigen Untersuchung nicht entscheiden. Beide Isomere geben bei der Spaltung mit heißer 30-prozentiger Schwefelsäure den O-Methyläther des Aceto-Derivats — Schmp. 98° —, doch wird bei dieser Operation möglicherweise die labilere Form zuvor in die beständigere verwandelt. Aus dem Äther (98°) und Semicarbazid wurde regelmäßig nur das Semicarbazon vom Schmp. 240° gewonnen; diese Versuche sind indessen nur mit kleinen Mengen angestellt worden.

Erwähnt sei endlich noch, was bereits in anderem Zusammenhange mitgeteilt wurde¹⁾, daß auf Zusatz eines Phenyl diazonium-

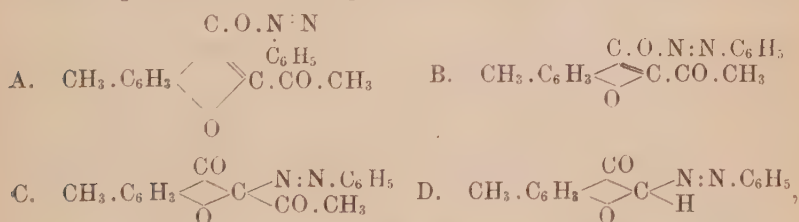
¹⁾ A. 381, 269, 274 f. [1911]. — Auf S. 274, Zeile 17 v. o. ließ statt «Diketon» »4-Methyl-keto-cumaranon«.

salzes zur alkalischen oder essigsauen Lösung des Aceto- oder des Benzo-Derivates sofort das Acyl abgespalten und das Phenylhydrazon $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (XII) gebildet wird.

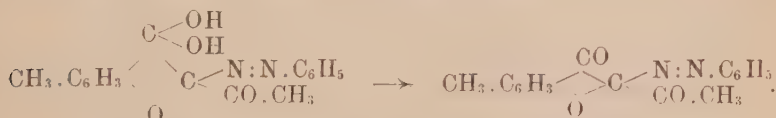
Aus den geschilderten Verhältnissen ergibt sich, daß im großen und ganzen die 1-Acyl-2-oxy-cumarone samt ihren Derivaten in ihrem chemischen Verhalten den O-Oxy-ketonen der Benzolreihe ähneln, also im wesentlichen »aromatischen« Charakter besitzen, so lange sie echte Cumaronderivate sind, d. h. so lange die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des sauerstoffhaltigen Ringes erhalten bleibt. Trotz dieser allgemeinen Ähnlichkeit unterscheiden sich aber jene Verbindungen dadurch charakteristisch von den Benzolderivaten, daß sie mehr als diese zu Additionsreaktionen befähigt sind. Kommt aber eine solche zustande, so geht naturgemäß der aromatische Charakter verloren, und es entstehen Diketoverbindungen, die den entsprechenden Vertretern dieser Körpergruppe mit offenen Ketten an die Seite zu stellen sind.

Deshalb führt die Methylierung mit Dimethylsulfat, die als direkter Substitutionsvorgang aufgefaßt werden kann, zu den aromatischen O-Methyläthern, während sich das Jodmethyl anlagert und ein hydroaromatisches C-Methylderivat liefert.

Auch bei der zuletzt erwähnten Umsetzung mit Diazoniumverbindungen wird es direkt oder indirekt zur intermediären Bildung eines Anlagerungsproduktes kommen. Entweder vereinigen sich nämlich die Komponenten zu dem Salz A. bezw. nach Dimrothscher Auffassung zu dem O-Azokörper B:



worauf nach Dimroth die Umlagerung in den C-Azokörper C erfolgt. Oder diese Substanz entsteht nach dem Schema:



Der auf dem einen oder anderen Wege gebildete Azokörper wird dann, wie die C-Alkylderivate, durch Alkali gespalten, wobei zunächst die

Azoverbindung D entsteht. Diese lagert sich endlich in das isomere Phenylhydrazon XII um. In dieser letzten Reaktion kommt wieder die Tatsache zum Ausdruck, daß die Cumaronderivate den Benzolverbindungen nicht vollkommen gleichartig sind, sondern der »aromatische« Charakter in ihnen weniger scharf ausgeprägt ist. Denn ein Benzolabkömmling mit der Atomgruppierung —CO—C—



würde sich nicht in das hydroaromatische Chinon-hydrazon, sondern in den aromatischen Oxyazokörper $\text{—C}=\text{C—}$ umlagern.



Bei dem Hauptteil dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. R. Apitz, bei einigen abschließenden Versuchen von Hrn. Dr. G. Peters unterstützt worden. Beiden Herren sage ich besten Dank für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit.

Experimentelles.

4-Methyl-1-aceto-2-oxycumaron (IV).

Verschiedene Modifikationen. Der Schmelzpunkt des Ketons ist früher zu 86—87° angegeben worden. Dies gilt für Präparate, die aus Ligroin umkrystallisiert worden sind; dabei wurde bei neueren Versuchen der Schmelzpunkt in der Regel noch etwas höher gefunden, nämlich bei 87—89°. Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn man das Keton aus einer Lösung in Soda durch Mineralsäuren oder durch Essigsäure fällt; der Schmelzpunkt der getrockneten Niederschläge lag in allen Fällen ohne weiteres bei 87—89°. Diese Modifikation bildet lange, dünne, glänzende Nadeln.

Löst man dagegen das Keton in heißem Methylalkohol, so scheiden sich beim Erkalten kleine, diamantglänzende, derbe Krystalle ab, die bei 103—104° oder 104° schmelzen. Nur ein einziges Mal wurde beobachtet, daß aus einer methylalkoholischen Lösung des Ketons lange, glasglänzende Nadeln auskrystallisierten, die sich aber schon nach wenigen Sekunden in jene derben Krystalle verwandelten.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird die niedrigschmelzende Form ebenso sicher in die hochschmelzende umgewandelt, wie diese durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin in die erste. Auch wenn sich auf dem Boden der Lösung des Körpers in Ligroin einige Krystalle vom Schmp. 104° befinden, krystallisieren trotzdem die dünnen Nadeln der bei 87—89° schmelzenden Form aus.

Gemische der beiden Modifikationen schmelzen, ohne vorher zu erweichen, bei 103—104°; in Anwesenheit der hochschmelzenden Form wandelt sich also die andere beim Erhitzen in diese um. Dieselbe Veränderung findet allmählich auch bei Zimmertemperatur statt.

denn als eine Reihe von Präparaten, die ursprünglich bei 87—89° schmolzen, nach einigen Monaten wieder untersucht wurde, war der Schmelzpunkt bei allen auf 103° gestiegen. Erhitzt man aber das Keton auf noch höhere Temperatur, so schmilzt die wiedererstarre Substanz bei etwa 90°.

Beide Formen lösen sich in gleicher Weise in kohlensauen und ätzenden Alkalien; auch werden beide von Eisenchlorid violett gefärbt.

Es ist danach anzunehmen, daß die Substanz (103—104°) eine stabile, der Körper (87—89°) eine labile Modifikation des in der Überschrift genannten Oxyketons oder Keto-Enols darstellen.

Essigsäureester. Läßt man das Oxyketon mit überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, oder kocht man es mit Essigsäureanhydrid, so wird es in normaler Weise acetyliert. Derbe, weiße Krystalle aus Ligroin. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1696 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 67.2, H 5.2.

Gef. » 67.3, » 5.5.

Das Acetyl haftet ziemlich locker am Sauerstoff, denn bei einem Versuch, ein Semicarbazon des Körpers darzustellen, wurde das bereits beschriebene Semicarbazon der Stammsubstanz — Schmp. 199° — erhalten.

In dem entsprechenden Benzoessäureester vom Schmp. 128—129° ist der Säurerest fester gebunden, denn er läßt sich unter Schwierigkeit in ein Semicarbazon — Schmp. 220° ohne Zersetzung — überführen, das erst durch alkoholische Laugen verseift wird.

Benzalverbindung (I). 2.5 g Oxyketon und 1.5 g Benzaldehyd in wenig Alkohol werden mit 2 g 50-prozentiger wäßriger Natronlauge versetzt. Unter starker Erwärmung scheidet sich ein Brei gelber Nadeln ab, der nach mehrstündigem Stehen mit Äther gewaschen und dann mit Salzsäure versetzt wird. Das abgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 119°. Alkalilöslich. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1305 g Sbst.: 0.3731 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.0.

Gef. » 78.0, » 5.3.

Die Umwandlung des 4-Methyl-1-aceto- oder -benzo-2-oxyumarons in das α-Phenylhydrazon des 4-Methyl-keto-cumaranons, die auf Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer alkalischen oder essigsauen

Lösung der Ketone sofort erfolgt, ist schon früher (a. a. O.) besprochen worden. Erwähnt sei nur, daß die Reaktionsprodukte nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 224° besaßen. Auch wurde die Identität durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt.

0.2171 g Sbst.: 21.3 ccm N (20° , 765 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Phenylhydrazon des Methyl-aceto-oxy-cumarons und Derivate.

Das Phenylhydrazon — Schmp. 128° — ist schon früher beschrieben worden: auch wurde bereits angegeben, daß die Verbindung durch längeres Kochen mit Alkohol verändert wird. Die dabei entstehende Substanz konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. Kocht man das Hydrazon mit absolutem Alkohol statt mit gewöhnlichem, so findet gar keine Reaktion statt. Wendet man Eisessig an, so entstehen schmierige Produkte.

Läßt man das Phenylhydrazon (1 Mol.-Gew.) mit Benzoylchlorid (3 Mol.-Gew.) in Pyridin über Nacht stehen und gießt die Lösung dann in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich ein fester, alkaliumlöslicher Körper aus, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und konstant bei $179-180^{\circ}$ schmilzt.

Dieselbe Verbindung erhält man aus dem früher beschriebenen Benzoat des Methyl-aceto-oxycumarons — Schmp. $128-129^{\circ}$ — und Phenylhydrazin, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, das sofort rein ist.

Der Körper ist seiner Entstehung nach das *O*-Benzoylat (V) des Phenylhydrazons. Er bildet gelbliche Nadeln und ist in den meisten Mitteln schwer löslich.

0.0857 g Sbst.: 5.6 ccm N (21° , 744 mm).

$C_{24}H_{20}O_3N_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

Zur reduktiven Spaltung versetzte man eine alkoholische Lösung der Substanz allmählich mit Zinkstaub und Essigsäure und erwärmte das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Aus der mit Soda annähernd neutralisierten Flüssigkeit ging mit Wasserdampf Anilin über; aus dem Rückstand ließ sich ohne Mühe Benzanilid isolieren. Die oben angenommene Konstitution der Verbindung ist damit bewiesen.

Das isomere *N*-Benzoylat (VI) wurde durch gelindes Erwärmen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Methyl-aceto-oxycumaron und *as*-Benzoyl-phenylhydrazin-Chlorhydrat gewonnen. Gelbliches, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schwer löslich in den üblichen Mitteln. Löslich in Alkalien. Schmp. 186° .

0.1360 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{24}H_{20}O_3N_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Bei der reduktiven Spaltung des Körpers wird keine Spur von Anilin gebildet, dagegen Benzanilid in reichlicher Menge.

Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat.

O-Methyläther des 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumarons.

Schüttelt man eine Lösung des Ketons in verdünnter Natronlauge mit Dimethylsulfat, so scheidet sich allmählich ein gelblicher fester Körper ab. Man fährt, eventuell unter Nachfügen von Lauge oder Sulfat, mit Schütteln fort, bis die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, und krystallisiert dann das Produkt aus heißem Methylalkohol um.

Glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 98—99°. Löst sich in der Wärme in den meisten organischen Mitteln leicht, jedoch schwer in Petroläther. Wird von heißer Natronlauge nicht angegriffen und von konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe gelöst.

0.1290 g Sbst.: 0.3333 g CO_2 , 0.0692 g H_2O . — 0.3483 g Sbst.: 0.4265 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.6, H 5.9, OCH_3 15.2.

Gef. » 70.5, » 6.0, » 16.2.

Semicarbazon. Wird aus dem Methyläther und Semicarbazid als schwach gelbliches Pulver erhalten. Aus heißem Eisessig krystallisiert der Körper in glänzenden, gelb gefärbten Nadeln; in den anderen gebräuchlichen Mitteln ist er sehr schwer löslich oder unlöslich. Schmp. 240°.

0.1259 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.2.

Erhitzt man das Semicarbazon auf dem Wasserbade mit 30-prozentiger Schwefelsäure und leitet darauf Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein unscharf schmelzendes Produkt über, das aus einem alkalilöslichen und einem alkaliumlöslichen Teil besteht. Die Substanzen erwiesen sich als das freie Oxyketon vom Schmp. 88° und dessen Methyläther (98°); der zurückgebildete Äther war also durch die heiße Schwefelsäure z. T. verseift worden. Glatt erhält man dagegen den Methyläther zurück, wenn man das Semicarbazon durch 1—2-stündiges Kochen mit einer wäßrigen Oxalsäure-Lösung spaltet.

Als bei einem Versuch eine Suspension des Semicarbazons 30-proz. Schwefelsäure direkt mit Wasserdampf behandelt wurde, ging eine Substanz über, die durch ihre Eigenschaften und ihr Semicarbazon

als das bekannte 4-Methyl-cumaranon, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} CH_2$, vom

Schmp. 51—52° erkannt wurde. Es war also in diesem Falle das

primär entstandene Methyl-aceto-oxy-cumaron weiter gespalten worden. Das ist insofern bemerkenswert, als die fertig gebildete Verbindung im Gegensatz zu ihren im Cumaron-Ring alkylierten Homologen gegen Laugen und Säuren auch in der Hitze recht widerstandsfähig ist.

Mit Phenylhydrazin liefert der Methyläther ein Phenylhydrazon, das in feinen Nadeln krystallisiert und bei 129° schmilzt. Hydroxylamin verwandelt den Äther in ein weißes Produkt, das nicht näher untersucht worden ist.

Benzalverbindung. Wurde analog wie die Benzalverbindung des freien Oxyketons dargestellt. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 131—133°).

• 0.1390 g Subst.: 0.3970 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber. C 78.1, H 5.5.

Gef. » 77.9, » 6.0.

Methylierung des Semicarbazons vom 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumaron.

Ein Vorversuch wurde mit dem Semicarbazon des 1-Aceto-*p*-kresols angestellt, das aus dem Keton in der üblichen Weise leicht erhalten wird, aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert und zwischen 221° und 225°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, schmilzt.

0.1409 g Subst.: 25.6 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. N 20.3. Gef. N 20.6.

Schüttelt man die alkalische Lösung dieses Semicarbazons mit überschüssigem Dimethylsulfat, so scheidet sich allmählich der Methyläther des Semicarbazons ab, der erheblich löslicher in organischen Mitteln ist als die Stammsubstanz. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 199°.

0.1748 g Subst.: 29.6 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. N 19.0. Gef. N 19.4.

Die Konstitution des Körpers wurde noch durch eine Synthese aus dem Methyläther des Aceto-*p*-kresols und Semicarbazid bewiesen. Der Methyläther war mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade dargestellt worden. Sdp.₇₆₀ = 254°; Sdp.₁₁ = 132°.

Behandelt man das Semicarbazon des Methyl-aceto-oxy-cumarons in der gleichen Weise, so erhält man ein Rohprodukt, das aus zwei Körpern besteht; beide sind unlöslich in Alkalien, lassen sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol trennen. Der größere Teil bleibt beim Auskochen mit Methylalkohol ungelöst, schmilzt bei 240° und ist identisch mit dem oben beschriebenen Semicarbazon des Methyläthers (98°). Aus dem methyl-

¹⁾ Bei einem zweiten Präparat konnte dieser Schmelzpunkt nicht wieder erreicht werden; die Substanz schmolz vielmehr konstant, aber unscharf zwischen 116° und 120°.

alkoholischen Auszug scheiden sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ab; eine weitere Menge kann durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt der Körper konstant bei $172\text{--}173^\circ$. Die Substanz ist gleichfalls ein Monomethylderivat des ursprünglichen Semicarbazons und wird durch einstündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade glatt in das Isomere vom Schmp. 240° umgewandelt.

0.1248 g Subst.: 17.7 ccn N (18° , 762 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.4.

O-Methyläther des 4-Methyl-1-benz-o-2-oxy-cumarons (VIII):

Die Methylierung wird in derselben Weise durchgeführt wie bei der entsprechenden Aceto-Verbindung, doch kann man auch statt einer alkalischen Lösung des Oxyketons dessen schwer lösliches Natriumsalz in der Lauge suspendieren und mit Dimethylsulfat schütteln. Das schwere Pulver verwandelt sich allmählich in leichte Kryställchen, die nach Beendigung des Prozesses mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. $77\text{--}78^\circ$. Im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Petroläther.

0.0950 g Subst.: 0.2670 g CO_2 , 0.0513 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.7, H 5.3.

Gef. » 76.7, » 6.0.

Bei der Behandlung nach Zeisel spaltet der Körper rasch Jodmethyl ab; eine quantitative Bestimmung, die mit sehr wenig (0.0601 g) Substanz ausgeführt wurde, lieferte 10.0 % OCH_3 , statt ber. 11.7 %.

Methylierungen mit Jodmethyl.

a) Methylierung des 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumarons.

Auf die unter wechselnden Bedingungen angestellten Methylierungsversuche braucht nicht im einzelnen eingegangen zu werden; es genügt die Angabe, daß der Prozeß am glattesten verläuft, wenn man das Oxyketon (1 Molgew.) mit Natrium (1 Atomgew.) und Jodmethyl ($1\frac{1}{2}$ Molgew.) in Methylalkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man verjagt das überschüssige Jodid und den Alkohol, schüttelt das hinterbliebene ölige Produkt in ätherischer Lösung einmal mit Sodalösung, trocknet über Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. In der Regel geht bei weitem die Hauptmenge unter einem Druck von 15 mm bei $125\text{--}127^\circ$ über; bei nochmaliger Destillation siedet der Körper konstant bei 125° . Die Substanz neigt sehr dazu, ölig zu bleiben, und fängt mitunter erst

nach Tagen an. zu erstarren, verwandelt sich aber beim Impfen mit einem fertigen Krystall sofort in eine harte, weiße Masse.

Der Körper krystallisiert aus Ligroin in glasglänzenden Nadeln, aus Methylalkohol in kleinen, seideglänzenden Nadelchen und schmilzt konstant bei 63°. Er besitzt einen durchdringenden, lange anhaftenden, süßlichen Geruch, an dem man sofort das Auftreten der Substanz erkennt. Mit Wasserdampf ist die Verbindung flüchtig und scheidet sich aus dem Destillat in feinen, weißen Nadeln ab, doch bleibt ein Teil im Wasser gelöst; handelt es sich um den Nachweis kleiner Mengen, so muß daher das Destillat mit Äther ausgezogen werden. Wäßrige Laugen und Sodalösung nehmen den Körper fast gar nicht auf; dagegen trübt sich eine alkoholisch-alkalische Lösung beim Verdünnen mit Wasser höchstens geringfügig; auf Säurezusatz fällt die Substanz wieder aus. Die Verbindung hat sehr schwach sauren Charakter; man kann sie daher aus einer ätherischen Lösung durch Soda nur durch sehr häufig wiederholtes Ausschütteln herausziehen, und umgekehrt läßt sie sich auch aus ätzalkalischen Lösungen z. T. durch Äther ausschütteln.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen beweisen, daß der Körper kein Methyläther des ursprünglichen Ketons, sondern das Produkt einer Spaltung ist.

I. 0.1747 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — II. 0.1539 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — III. 0.2117 g Sbst.: 0.5751 g CO₂, 0.1216 g H₂O.

0.0763 g Sbst. in 15.48 g Benzol: 0.1700° Depression. — 0.1326 g Sbst. in 15.48 g Benzol: 0.2850° Depression.

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ .	Ber. C 74.1,	H 6.2,	Molgew. 162.
	Gef. » 74.2, 74.5, 74.1,	» 6.8, 6.5, 6.4,	» 149, 154.

Da zu vermuten war, daß in dem Körper das 1.4-Dimethyl-2-oxyeumaron (VII) vorlag, wurde versucht, diese Verbindung analog wie das 4-Methyl-2-oxyeumaron synthetisch darzustellen.

Ein Gemisch von 10 g *p*-Kresolmethyläther, 9.5 g α -Brompropionylbromid, 50 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid wurde so lange auf 50° erwärmt, bis kein Halogenwasserstoff mehr entwich. Man goß darauf den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzte den schmierigen Rückstand mit Eis, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und dunstete nach dem Trocknen ein. Der feste Rückstand, der sich als α -[α -Chlor-propionyl]-*p*-kresol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{--}\begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, erwies, ließ sich aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisieren.

Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Benzol, weniger in Ligroin, sehr schwer löslich in

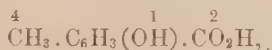
Petroläther. Schmp. 84—85.5°. Von wäßrigen Laugen wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen und rasch verändert.

0.1755 g Sbst.: 0.1300 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 18.3.

Wird die Substanz in alkoholischer Lösung mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt, so verblaßt die anfangs gelbe Farbe der Lösung allmählich, und beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein weißer Körper ab, der bei 63° schmilzt und auch in allen anderen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Dimethyl-oxy-cumaron übereinstimmt. Dessen Konstitution ist damit bewiesen.

Fügt man Kaliumpermanganat zu einer Lösung der Substanz in eiskaltem Aceton, so wird Methyl-salicylsäure,



gebildet.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin wurden nur schmierige Produkte erhalten, dagegen bildet das Dimethyl-oxy-cumaron mit Semicarbazid zwei gut krystallisierte Verbindungen.

Läßt man äquimolekulare Mengen Keton und Semicarbazid unter den gewöhnlichen Bedingungen in der Kälte auf einander einwirken, so entsteht der Hauptsache nach eine alkaliunlösliche Substanz,

die das normale Semicarbazon, $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} \text{C:N.NH.CO.NH}_2 \\ \text{O} \end{array} CH.CH_3$,

darstellt, denn sie liefert beim Erhitzen mit 30-prozentiger Schwefelsäure glatt das dimethylierte Cumaron (63°) zurück und besitzt den richtigen Stickstoffgehalt.

0.1207 g Sbst.: 20.7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3.

Der Körper kann aus Methyl- oder Äthyl-Alkohol oder Aceton umkrystallisiert werden und schmilzt, mäßig rasch erhitzt, scharf und konstant bei 191°. Gegen kochende Laugen ist er beständig, wird aber von heißem Eisessig ziemlich rasch zersetzt.

Überschüssiges Semicarbazid verwandelt das Dimethyl-cumaron oder sein normales Semicarbazon in eine alkalilösliche Verbindung, die durch Kondensation von 1 Mol. Keton und 2 Mol. Semicarbazid hervorgegangen ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers steht noch aus; nur sei erwähnt, daß er bei 225° schmilzt und in den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich ist. Man kann daher mit seiner Hilfe noch sehr kleine Mengen Dimethyl-cumaron (63°) nachweisen, wenn man die zu prüfende Substanz in alko-

holisch-wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat 1—2 Tage bei gelinder Wärme stehen läßt.

Von seinen niedrigeren Homologen, dem früher beschriebenen 4-Methyl-cumaranon und dem Cumaranon selbst, unterscheidet sich das Dimethylderivat durch seine größere Beständigkeit, namentlich gegen oxydierende Einflüsse. Während jene Körper schon durch kaltes Alkali unter Bildung roter Kondensationsprodukte ziemlich rasch zersetzt werden und Fehlingsche Lösung rot färben, ist die neue Verbindung gegen heiße Laugen und Säuren widerstandsfähig und wirkt auf Fehlingsche Lösung nicht ein, da der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ die Reaktionsfähigkeit des Komplexes $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ abgeht. Bemerkenswert ist auch, daß sich das Dimethyl-Derivat in konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe löst, während die Cumaranone, die im sauerstoffhaltigen Ring nicht substituiert sind, die Schwefelsäure leuchtend rot oder rot-orange färben.

b) Methylierung des Semicarbazons vom 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumaron.

Das Semicarbazon (1 Molgew.) wird in Methylalkohol mit Jodmethyl (3 Molgew.) und Natrium (1 Atomgew.) 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls und des Alkohols behandelt man mit Wasserdampf, der 1,4-Dimethyl-cumaranon (63°) mit sich reißt. Die nicht-flüchtigen Reaktionsprodukte digeriert man mit Alkohol und Natronlauge unter allmählichem Zusatz von Wasser. Ungelöst bleibt in geringer Menge ein Körper, der nach dem Auskochen mit Alkohol oder besser nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 240° schmilzt und der O-Methyläther des ursprünglichen Semicarbazons ist. Aus der dunkelroten alkoholisch-alkalischen Lösung fällt nach genügender Verdünnung mit Wasser auf Zusatz von Säure in ziemlich reichlicher Menge eine Verbindung aus, die anfangs rötlich-gelb gefärbt ist, aber durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol vollkommen farblos erhalten wird.

Glasglänzende, derbe Nadeln vom Schmp. 223° . Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0.2400 g Sbst.: 0.5282 g CO_2 , 0.1326 g H_2O . — 0.0695 g Sbst.: 9.95 ccm N (22° , 770 mm).

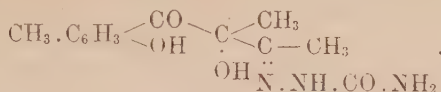
$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 55.9, H 6.1, N 15.0.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. » » 59.8, » 5.8, » 16.1.

Gef. » 60.0, » 6.2, » 16.4.

Daß die Verbindung ein C-Methyl-Derivat des ursprünglichen Semicarbazons ist, ergibt sich daraus, daß durch kochende Schwefelsäure aus ihr das Dimethyl-cumaranon (63°) entsteht. Wäre sie aber das normale C-Derivat, so sollte sie ebenso unlöslich in Alkalien

sein wie die Stammsubstanz, was nicht der Fall ist. Man vermutete daher zuerst, daß gleichzeitig eine Anlagerung von Wasser stattgefunden habe, etwa unter Bildung des Phenols



Dem widersprechen aber (s. oben) die Ergebnisse der Analysen. Man könnte allerdings annehmen, daß diese Aufspaltung erst unter dem Einfluß des Alkalis erfolgt und auf Zusatz von Säure die bicyclische Verbindung zurückgebildet wird, wie dies bei ähnlich gebauten Substanzen tatsächlich mitunter beobachtet worden ist. Auch könnte man zugunsten dieser Annahme anführen, daß der Körper in der Kälte nur von alkoholischen, nicht von wäßrigen Laugen aufgenommen wird. Ein Versuch, die Frage durch weitere Methylierung des Körpers (223^o) mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu entscheiden, führte nicht zum Ziele. Es wurde allerdings ein Methylierungsprodukt erhalten, das sich in flachen, glänzenden Nadeln fast rein aus der alkalischen Flüssigkeit abschied und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 192^o schmolz. Aber die Analysen erlaubten keine völlig sichere Auswahl unter den verschiedenen Formeln, und da nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, wurde von weiteren Versuchen abgesehen. Nur wurde noch festgestellt, daß auch diese Verbindung durch kochende Schwefelsäure in das oft erwähnte Dimethyl-cumaranon (63^o) übergeführt wird.

Wenn somit auch die Konstitution des Körpers vom Schmp. 223^o nicht völlig aufgeklärt worden ist, so trägt er doch jedenfalls ein Methyl am C₁, und dies ist für die hier in Rede stehenden Fragen das Wesentliche.

c) Methylierung des 4-Methyl-1-benzo-2-oxy-cumarons.

7 g Keton (1 Molgew.) wurden mit der einem Atomgewicht entsprechenden Menge Natrium und mehreren Molgewichten Jodmethyl in Methylalkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 100^o erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch von Alkohol und überschüssigem Jodmethyl befreit war, wurde es in üblicher Weise gereinigt, getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 16 mm ging eine Fraktion von 96^o bis etwa 109^o, eine zweite von etwa 120—140^o über. Bei der zweiten Destillation siedeten die Produkte bei 87—90^o und 125—127^o; dazwischen ging nur wenig über. Die Menge der ersten Fraktion betrug etwa 2.5 g, die der zweiten etwa 3 g. Außerdem war bei der ersten Destillation im Kolben eine Substanz zurückge-

blieben, die beim Erkalten sofort erstarrte. Ihre Menge wurde auf 0.5—0.75 g geschätzt.

Die Siedepunkte der beiden Destillate ließen vermuten, daß in ihnen Salicylsäuremethylester und das 1.4-Dimethyl-cumaranon vorlagen, und die nähere Untersuchung bestätigte dies. Der Rückstand schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 77—78°, war also der *O*-Methyläther des Ausgangsmaterials. Dies wurde auch durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat bestätigt.

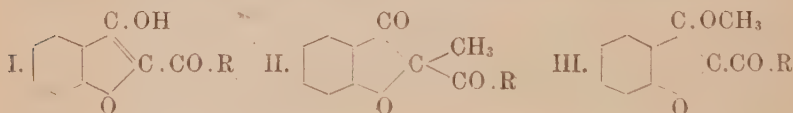
Greifswald, Chemisches Institut.

129. K. Auwers: Über Darstellung von *O*-Alkyl- und *C*-Alkyl-Derivaten.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Man ist im allgemeinen gewohnt, bei Anwendung von Halogenalkylen wie von Dialkylsulfaten die gleichen Alkylierungsprodukte zu erhalten, nur daß in bestimmten Fällen die Sulfate kräftiger wirken als die Haloide und manche Verbindungen liefern, die sich mit Halogenalkylen nicht gewinnen lassen.

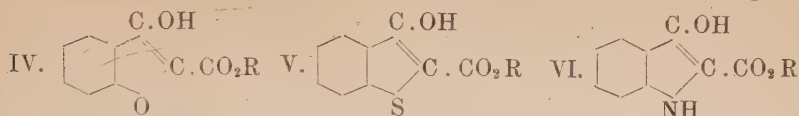
In der vorübergehenden Mitteilung ist dargelegt worden, daß im Gegensatz zu dieser Regel aus den Oxyketonen der Formel I ver-



schiedene Methylderivate entstehen, je nachdem man die Alkylierung mit Jodmethyl und Natrium in alkoholischer oder mit Dimethylsulfat und Alkali in wäßriger Lösung vornimmt. Im ersten Falle bilden sich *C*-Methyl-Derivate (II), die sofort weiter zerfallen, im zweiten beständige *O*-Methyläther (III).

Zur Aufklärung der Konstitution einzelner Produkte, die bei dieser Untersuchung gewonnen worden waren, wurden einige Versuche zur Methylierung des Cumaranon-carbonsäureesters oder richtiger 2-Oxy-cumaron-1-carbonsäureesters angestellt. Dabei zeigte sich der gleiche Unterschied, und dies gab Veranlassung zu prüfen, wieweit es sich hier um eine allgemeine Reaktion handle, d. h. in welchen Fällen man auf die angegebene Weise nach Belieben *O*- oder *C*-Alkylderivate darstellen könne.

Festgestellt ist zunächst, daß Verbindungen, die nach den Typen:



gebaut sind, durch Dialkylsulfat und wäßriges Alkali leicht und glatt in die entsprechenden *O*-Äther übergeführt werden. Die Ausbeuten sind in allen Fällen gut; isomere *C*-Derivate entstehen daneben entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge.

Die *C*-Alkylierungsprodukte $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O(S)} \end{matrix} C \begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2R' \end{matrix}$ erhält man da-

gegen, wenn man jene Ester in alkoholischer Lösung mit Halogenalkyl und Natriumalkoholat behandelt¹⁾. Diese Reaktion verläuft jedoch im allgemeinen weniger glatt, denn je nach der Natur des angewandten Esters und Halogenalkyls bilden sich daneben kleinere oder größere Mengen der *O*-Äther, unter Umständen überwiegt sogar das *O*-Produkt.

Die nähere Beschreibung dieser Versuche und der dabei gewonnenen Produkte, deren Verhalten manches Interessante bietet, soll nach Abschluß einiger noch ausstehender Versuchsreihen erfolgen.

Die bisher über diesen Gegenstand angestellten Versuche hatten den Zweck, den Verlauf, den die Reaktion in jedem einzelnen Falle nimmt, mit möglichster Genauigkeit festzustellen und Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Verbindungen auszuarbeiten. Dagegen ist noch nicht experimentell geprüft worden, ob der Unterschied in der Wirkung der beiden Verfahren durch die Verschiedenheit des Alkylierungsmittels oder durch die des Mediums und der sonstigen Reaktionsbedingungen verursacht wird. Namentlich die Arbeiten von Herzig und Erthal²⁾ über die Alkylierung mehrwertiger Phenole unter verschiedenen Umständen legen es nahe, auch mit der zweiten Möglichkeit zu rechnen.

Es sollen daher vergleichende Versuche zur Lösung dieser Frage ausgeführt werden, zumal man erst nach ihrer Beantwortung an eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen herantreten kann.

Während die Ausdehnung dieser Arbeit auf andere heterocyclische Verbindungen vielleicht noch in dem einen oder anderen Fall zu praktisch brauchbaren Ergebnissen führen wird, scheint dies bei

¹⁾ Ob dies auch für die Indoxylsäureester zutrifft, läßt sich noch nicht sagen, da die betreffenden Versuche noch nicht zu Ende geführt worden sind.

²⁾ Vergl. M. 27, 781 [1906]; 31, 827 [1910]; 32, 491 [1911].

acyclischen Substanzen nach einigen vorläufigen Versuchen nicht der Fall zu sein. Namentlich hat sich bisher die Hoffnung, β -Diketone und ähnliche Verbindungen mit Hilfe von Dimethylsulfat glatt in *O*-Äther überführen zu können, nicht erfüllt. Ein Versuch mit Acetyl-aceton verlief gänzlich negativ, während aus Benzoyl-aceton zwar das gewünschte Produkt gewonnen wurde, jedoch in unbefriedigender Ausbeute.

Als Beispiel diene folgender Versuch: Zu einer Auflösung von Benzoyl-aceton in überschüssiger Kalilauge fügte man allmählich Dimethylsulfat, wobei das Gemisch auf der Maschine geschüttelt wurde. Nach etwa 6 Stunden wurde das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, der Auszug mit 4-prozentiger Lauge einmal durchgeschüttelt, getrocknet und rektifiziert. Nachdem der Äther abdestilliert war, begann der Rückstand unter einem Druck von 16 mm von etwa 100° an zu sieden, worauf das Thermometer langsam bis 156° stieg. Von 156—159° gingen etwa 1.5 ccm über. Bei der zweiten Destillation erhielt man unter dem gleichen Druck eine Hauptfraktion bei 97.5—99.5° und eine zweite bei 154—155°.

Das erste Produkt erwies sich als Phenyl-äthyl-eton, das durch Spaltung des *C*-Methyl-benzoylacetons, $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$, entstanden war.

Der zweite Körper war der Analyse zufolge ein methyliertes Benzoyl-aceton.

0.1989 g Sbst.: 0.5490 g CO_2 , 0.1284 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 75.3, » 7.2.

Eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel bewies, daß ein *O*-Methyläther vorlag; es konnten somit nur noch die beiden Formeln: I. $C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).CH_3$ und II. $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.CH_3$ in Frage kommen. Nun entsteht nach Claisen¹⁾ aus Benzoyl-aceton. Orthoameisensäure-äthylester, Alkohol und Eisenchlorid ein *O*-Äthyl-derivat, das der Verbindung I entspricht. Es ist daher wohl anzunehmen, daß auch im vorliegenden Falle das Methyl an das gleiche Sauerstoffatom getreten ist, der erhaltene Körper also das niedrigere Homologe der Claisenschen Verbindung ist. Dazu stimmen auch die für Siedepunkt und Dichte gefundenen Werte:

	Siedepunkt	Dichte
Methylderivat . . .	154—155° (16)	1.0682 $\left(\frac{15.6}{4}\right) = 1.065 \left(\frac{20}{4}\right)$
Äthylderivat . . .	162—164° (13)	1.058 $\left(\frac{15}{15}\right) = 1.053 \left(\frac{20}{4}\right)$

¹⁾ B. 40, 3909 [1907].

Daß auch das optische Verhalten der Substanz mit der angenommenen Formel in Einklang steht, soll bei anderer Gelegenheit gezeigt werden.

Wenn sich auch möglicherweise die Ausbeuten an *O*-Alkylderivat durch Abänderung der Versuchsbedingungen steigern lassen werden, so wird doch schwerlich die Alkylierung mit Dialkylsulfaten bei diesen Körpern mit dem bequemen und ergiebigen Claisenschen Verfahren in Wettbewerb treten können, da diese *O*-Äther empfindlich gegen Alkalien und Säuren sind, und daher bei der langen Dauer des Prozesses ein Teil der eventuell gebildeten Äther bereits zersetzt werden wird.

Erwähnt sei noch, daß ein Versuch, Benzoylacetone nach der Methode von Japp und Klingemann zu methylieren, nicht anders verlief als die von Claisen und Lowman¹⁾ in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Äthylierung, denn obwohl bei jenem Verfahren eine Lösung von Natriumäthylat ganz allmählich zu der siedenden Lösung des Ketons und des Jodalkyls hinzutropft, also nie ein größerer Überschuß von Alkali vorhanden ist, trat doch fast völlige Spaltung ein, und Phenyl-äthyl-keton bildete bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion.

Greifswald, Chemisches Institut.

130. Bror Holmberg: Über optisch-aktive Methyl-phenyl-carbinole.

(Eingegangen am 25. März 1912.)

Untersuchungen von A. Michael, W. Lossen und anderen bei *cis-trans*-Isomeren und namentlich von P. Walden, E. Fischer und Al. Mc Kenzie bei optisch-aktiven Verbindungen haben gezeigt, daß bei vielen Reaktionen, bei denen Eingriffe an einem Kohlenstoffatom, welches Träger der Isomerie ist, gemacht werden, häufig die verschiedenen Umsetzungen von einem Konfigurationswechsel begleitet sind. Die Auffassung der Valenz als im Raume starr gerichtete Kräfte führt in solchen Fällen zu vielen Widersprüchen und muß daher aufgegeben werden. Die van't Hoff - Le Belsche Vorstellung über die räumliche Verteilung der Atome im fertigen Molekül braucht dadurch nicht beeinträchtigt zu werden, jedenfalls nicht insofern, als es sich um optische Isomerie handelt. Jedoch macht die Tatsache,

¹⁾ B. 21, 1151 (1888).

daß ein Konfigurationswechsel eintreten kann, in vielen Gebieten der Stereochemie gründliche experimentelle Revisionen notwendig, und auch ein Bedürfnis nach neuen theoretischen Gesichtspunkten beginnt hier fühlbar zu werden.

Um das Phänomen des Konfigurationswechsels bei optisch-aktiven Verbindungen in Übereinstimmung mit den Atom- und Molekültheorien zu bringen, hat neuerdings besonders E. Fischer¹⁾ Vorstellungen über den Substitutionsvorgang entwickelt, gemäß denen zuerst irgend eine Addition vor sich geht. Ich glaube jedoch, daß man auch durch Annahme einer vorübergehenden Verminderung der Wertigkeit durch Dissoziation oder Doppelbindung den Konfigurationswechsel atomistisch begreiflich machen kann; da es aber noch nicht, weder durch die Annahme einer Erhöhung, noch durch die einer Verminderung der Wertigkeit möglich ist, in einem konkreten Fall vorauszusagen, ob ein Konfigurationswechsel eintreten wird oder nicht, so halte ich es vorläufig für überflüssig, die verschiedenen Möglichkeiten zu diskutieren. Aber welche Vorstellungen man sich hierüber überhaupt machen will, immerhin dürfte es notwendig sein anzunehmen, daß die unverändert bleibenden Radikale einen richtenden Einfluß auf ein neu hinzukommendes Atom oder Radikal ausüben. Damit man über diese Einflüsse Klarheit gewinnt, scheint es mir notwendig zu sein, Verbindungen zu studieren, welche nur die einfachst möglichen und die an und für sich am meisten symmetrisch gebauten Radikale enthalten. Seit mehreren Jahren habe ich mich deshalb damit beschäftigt, unter Anwendung der von J. M. Lovén und seinen Schülern dargestellten optisch-aktiven Basen 2-Amino-butan²⁾, 1-Phenyl-1-amino-äthan³⁾ (α -Aminoäthyl-benzol oder kurz Phenäthylamin) und 1,2-Diphenyl-1-amino-äthan⁴⁾ als Ausgangsmaterialien eine Reihe von Reaktionen in Bezug auf eventuell vorkommende Konfigurationswechsel oder sogenannte Waldensche Umkehrungen zu untersuchen.

Meine ersten Bemühungen betrafen die letztgenannte Base; aber wegen der schlechten Ausbeuten bei der Reduktion des Desoxybenzoin-oxims mußte ich diese Versuche aufgeben. Auch von dem Butylamin habe ich noch nicht Material genug gehabt, um entscheidende Versuche anstellen zu können. Von dem Phenäthylamin brachte ich dagegen schon große Mengen aktives Material zur Verarbeitung, doch leider wegen vieler unvorhergesehener Nebenreaktionen, Racemisierungen usw. ohne positiven Erfolg, soweit es sich um Waldensche Umkehrungen handelt.

¹⁾ A. 381, 123 [1911] und 386, 374 [1912]. — Siehe auch A. Werner, B. 44, 873 [1911] und P. Pfeiffer, A. 383, 127 [1911].

²⁾ L. G. Thomé, B. 36, 582 [1903] und Dissert., Lund 1906.

³⁾ J. M. Lovén, J. pr. [2] 72, 307 [1905].

⁴⁾ J. Strandmark, Svensk kemisk tidskrift 18, 3 [1906].

Es ist mir indessen schließlich gelungen, sowohl optisch-aktive Methyl-phenyl-carbinole, als auch ein entsprechendes aktives Bromid darzustellen; es wird wohl also jetzt möglich sein, auch andere Reaktionen mit der Phenäthyl-Gruppe durchzuführen. Sollten sich dabei die schon in mehreren Fällen konstatierten Racemisierungen wiederholen, so dürfte es nicht zu gewagt sein, dies in Zusammenhang mit dem symmetrischen Bau der drei zurückbleibenden Radikale (Wasserstoff, Methyl und Phenyl) zu bringen; denn je symmetrischer ein Radikal gebaut ist, je weniger kann es sich in bestimmten Richtungen geltend machen, und je weniger kann es also auch einem neu hinzukommenden Radikal den Platz vorschreiben.

Experimentelles.

1. Ausgangsmaterialien.

Das durch Reduktion von Acetophenon-oxim dargestellte inaktive Phenäthylamin wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. $\text{Sdp.}_{14} = 74.5-75.5^\circ$. Die aktiven Komponenten wurden nach der Vorschrift von Lovén erhalten.

Für die aus dem sauren äpfelsauren Salz gewonnene *d*-Base¹⁾ fand ich $\text{Sdp.}_{15} = 77-77.5^\circ$ und im 1-dm-Rohr bei 19° : $\alpha_D^{19} = +38.73^\circ$. Die aus dem sauren weinsauren Salz freigemachte *l*-Base zeigte $\text{Sdp.}_{16} = 77-77.5^\circ$, $\alpha_D^{16} = -38.82^\circ$, $\alpha_D^{19} = -38.73^\circ$ und $d_4^{20} = 0.952$. Für die inaktive Base gibt A. Michaelis²⁾ $d^{15} = 0.9395$ an, und für die *l*-Base fanden W. Marckwald und R. Meth³⁾ $d_4^{22} = 0.9503$. Die *d*-Base Lovéns zeigte $\alpha_D^{\text{ca. } 15} = +38.28^\circ$ und die *l*-Base $\alpha_D^6 = -39.72^\circ$, während Marckwald und Meth $\alpha_D = +37.70^\circ$, bzw. $\alpha_D^{22} = -37.55^\circ$ angeben.

2. Einwirkung von salpetriger Säure auf die aktiven Phenäthylamine.

61 g ($= \frac{1}{2}$ Mol.) *l*-Phenäthylamin wurden in 290 ccm 1.72-norm. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit Eis 15 g Natriumnitrit und 40 ccm derselben Schwefelsäure zugesetzt, wobei Gasentwicklung und Ausscheidung eines gelblichen Öls begann. Nach einer Stunde wurde das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung sogleich zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Lösung wurde noch dreimal in derselben Weise mit Nitrit und Schwefelsäure behandelt, bis keine Base mehr aus der Lösung mit Kalilauge gefällt werden konnte. Es wurde also mehr Nitrit ver-

¹⁾ Überall in dieser Abhandlung bedeuten *d* und *l* die Drehungsrichtungen.

²⁾ B. 26, 2167 [1893].

³⁾ B. 38, 801 [1905].

braucht, als theoretisch für eine einfache Überführung der Base in den Alkohol erforderlich war (60 g statt 35 g), was durch eine teilweise Esterifizierung des primär gebildeten Alkohols mittels salpetriger Säure zu erklären sein wird. Dies zeigt auch, warum immer neue Schwefelsäure zur Fortsetzung der Reaktion zugesetzt werden mußte. Die vereinigten Ätherextrakte wurden noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, welches im Vakuum destilliert wurde. Bei 20 mm Druck wurde eine erste Fraktion zwischen 70—80° aufgefangen; die Temperatur stieg dann ziemlich schnell, und eine zweite Fraktion ging zum größten Teil zwischen 95—102° über, wonach die Temperatur langsam stieg, bis die Destillation bei 125° abgebrochen wurde. Der ziemlich bedeutende Rückstand, welcher schwarzbraun und etwas harzig war, wurde nicht weiter verarbeitet. Durch wiederholtes, systematisches Fraktionieren wurde ein bei 72.5—73° (Druck 19 mm) siedender Anteil erhalten, welcher auf Grund der Analyse und der chemischen Eigenschaften als der Salpetrigsäureester des Methyl-phenyl-carbinols anzusprechen ist.

0.2385 g Sbst.: 0.5590 g CO₂, 0.1331 g H₂O.

C₆H₅.CH(CH₃).O.NO (151.1). Ber. C 63.53, H 6.00.

Gef. » 63.92, » 6.24.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas gaben stets um 5—10% zu kleine Werte, was auf Verflüchtigung der Substanz während des Durchleitens der Kohlensäure beruhen dürfte. Kjeldahl-Bestimmungen ließen sich ebenso wenig ausführen, weil nitrose Dämpfe entwickelt wurden, sobald die Substanz mit Reduktionsmitteln gemischt wurde.

Das reine Phenäthyl-nitrit ist ein goldgelbes Öl von eigentümlichem, etwas an Terpentinöl erinnerndem Geruch. $d_4^{20} = 1.045$. Für das, in dem hier beschriebenen Versuch erhaltene Präparat fand ich $\alpha_D^{17} = +6.80^\circ$. Beim Aufbewahren zersetzt sich dieser Ester schnell, so daß schon nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Wassertropfchen beobachtet werden können. Es ist mir mehrmals passiert, daß die Pfropfen aus dem Gefäße, in denen das Nitrit aufbewahrt wurde, herausgeschleudert wurden. Auch beginnt der Ester bald deutlich nach nitrosen Dämpfen zu riechen. Eine glatte Methode, das Nitrit in den zugehörigen Alkohol überzuführen, habe ich noch nicht gefunden.

Eine zweite einheitliche Fraktion vom Sdp.₂₀ = 98.5—99° bestand aus dem erwünschten Methyl-phenyl-carbinol.

0.2548 g Sbst.: 0.7326 g CO₂, 0.1848 g H₂O.

C₆H₅.CH(CH₃).OH (122.1). Ber. C 78.62, H 8.25.

Gef. » 78.42, » 8.11.

Der reine Alkohol hat sich jetzt seit langer Zeit völlig farblos gehalten, während Präparate, welche auch nur so wenig Nitrit enthalten, daß sie frisch destilliert farblos erscheinen, nach 1–2 Tagen deutlich gelb werden. $d_4^{20} = 1.018$, $\alpha_D^{15} = +5.00^\circ$.

Für den inaktiven Alkohol geben A. Emmerling und C. Engler¹⁾ spez. Gew. = 1.013 an. Marckwald und Meth erhielten den rechtsdrehenden Phenäthyl-alkohol durch Behandeln des schwefelsauren *l*-Phenäthyl-amins mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in der Siedehitze. Ihr durch Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck gereinigter Alkohol zeigte $d_4^{21} = 1.007$ und $\alpha_D = +2.17^\circ$. Eine Bildung von Salpetrigsäureester wird von diesen Verfassern nicht erwähnt, was durchaus begreiflich ist, denn wenn sich bei ihren Versuchen auch etwas Nitrit gebildet haben sollte, so dürfte es doch die hohen Temperaturen kaum ohne Zersetzung vertragen haben.

Sofern sich dies aus den Verhältnissen bei den Destillationen schätzen ließ, war etwas mehr Alkohol als Nitrit entstanden. Durch Variieren der Versuchsbedingungen konnten jedoch keine günstigeren Resultate in Bezug auf die Ausbeuten oder die Aktivität der Produkte erhalten werden. Bei einem Versuch mit der *d*-Base wurde ähnlich wie oben verfahren, aber weniger gut für Kühlung gesorgt. Das erhaltene Nitrit zeigte $\text{Sdp}_{17} = 71^\circ$, $d_4^{20} = 1.045$ und $\alpha_D^{17} = -5.67$ und der Alkohol $\text{Sdp}_{17} = 96-97^\circ$, $d_4^{20} = 1.018$ und $\alpha_D^{19} = -4.17^\circ$. Beim Behandeln von saurem äpfelsauren *d*-Phenäthyl-amin mit Natriumnitrit (ohne Zusatz von Schwefelsäure) wurden auch das *l*-Phenäthyl-nitrit und der *l*-Phenäthyl-alkohol erhalten. Dieser zeigte $\alpha_D^{17} = -4.40^\circ$. Es ist also unzweifelhaft, daß bei der Bildung von Phenäthyl-alkohol Racemisierung stattfindet, und dies um so mehr, je höher die Temperatur während der Reaktion ist.

3. Überführung des Methyl-phenyl-carbinols in das Bromid.

27 g *d*-Phenäthyl-alkohol (nicht absolut frei von Nitrit) wurden mit grob pulverisiertem Chlorecalcium versetzt und dann unter Eiskühlung mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Am folgenden Tag wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser gut gewaschen, und nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorecalcium das erhaltene braune Öl bei 19 mm Druck destilliert. Nach unbedeutendem Vorlauf gingen 32 g α -Bromäthyl-benzol als farbloses Öl bei 94.5° über. $d_4^{20} = 1.311$. Für dasselbe Bromid geben A. Bernthsen und F. Bender²⁾ $d_4^{23} = 1.3108$ an. Das erhaltene Präparat war völlig inaktiv; es hatte also eine totale Racemisierung stattgefunden.

¹⁾ B. 6, 1006 [1873].

²⁾ B. 15, 1983 [1882].

20 g des aus verschiedenen Versuchen erhaltenen linksdrehenden Phenäthyl-alkohols (für den wenigst aktiven Anteil $\alpha_D = -4.40^\circ$) wurden in trockenem Äther gelöst und mit 50 g Phosphorpentabromid in kleinen Portionen versetzt. Das Phosphorbromid löste sich unter schwacher Wärmeentwicklung und Freiwerden von Bromwasserstoff leicht auf. Zum Schluß wurde der Äther langsam abdestilliert und der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert. $\text{Sdp}_{16} = 91-91.5^\circ$. Dieses Bromid war schwach rechtsdrehend und zeigte $\alpha_D^{14} = +1.50^\circ$.

Versuche, das α -Bromäthyl-benzol durch Behandeln von bromwasserstoffsauerm *d*-Phenäthyl-amin mit Stickoxyd und Brom zu erhalten, gelangen nicht gut. Die Einwirkung ging träge vor sich und lieferte als Produkt ein Öl, welches nur eine kleine farblose Fraktion von $\text{Sdp}_{30} = 107^\circ$ ergab. Die Temperatur stieg dann kontinuierlich, bis die Destillation bei 135° abgebrochen wurde. Der Rückstand war erheblich. Die, wahrscheinlich aus dem Phenäthylbromid bestehende, erste Fraktion zeigte $\alpha_D^{20} = +1.37^\circ$.

4. Einwirkung von Silberoxyd auf α -Bromäthyl-benzol.

Von dem erhaltenen rechtsdrehenden Bromid wurden 20 g in Alkohol gelöst und dann feuchtes Silberoxyd (aus 20 g Silber) zugesetzt. Das Silberoxyd wurde mit soviel Wasser nachgespült, daß der Alkohol ca. 75-prozentig wurde. Die Reaktion begann sogleich unter merkbarer Wärmeentwicklung. Am folgenden Tag wurden die Silberverbindungen (Oxyd und Bromid) abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Nachdem der Alkohol zum größten Teil bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet war, wurde das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei schied sich ein Öl aus, welches leichter als Wasser war. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert. Fraktion I: $\text{Sdp}_{15} = 71.5-72^\circ$. Fraktion II: $\text{Sdp}_{15} = 72-77^\circ$. Fraktion III: $\text{Sdp}_{15} = 78-96^\circ$. Die erste Fraktion, welche $\alpha_D^{15} = -0.20^\circ$ (1-dm-Rohr!) zeigte, war ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, das als Äthyläther des Methyl-phenyl-carbinols identifiziert wurde.

0.2232 g Sbst.: 0.6525 g CO_2 .

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (150.1). Ber. C 79.86. Gef. C 79.64.

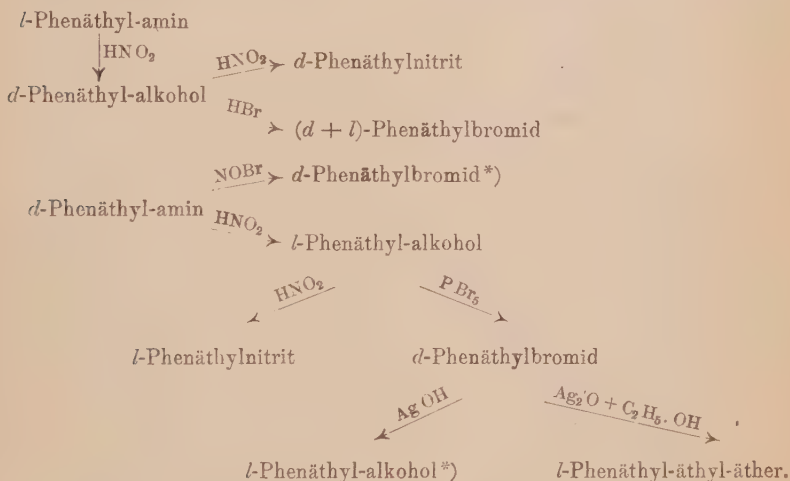
Für denselben Äther aus α -Bromäthyl-benzol und alkoholischem Ammoniak gibt Thorpe¹⁾ $d_{40}^{21.9} = 0.931$ an, während ich für mein Präparat $d_4^{20} = 0.928$ fand.

¹⁾ Beilstein II, 1063 [1896].

Die Fraktion II zeigte $d_4^{20} = 0.938$ und die dritte Fraktion $d_4^{20} = 0.992$. Diese Fraktion, die zu klein war, um weitere Reinigungen zu erlauben, dürfte zum großen Teil aus dem Phenäthylalkohol bestanden haben. Da sie aktiver war, als der reine Äthyläther, nämlich im 5-cm-Rohr $\alpha_D^{15} = -0.15^\circ$ zeigte, so ist es wahrscheinlich, daß aus *d*- α -Bromäthylbenzol, Silberoxyd und Wasser *l*-Phenäthylalkohol entsteht.

5. Zusammenfassung.

Die oben beschriebenen Reaktionen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:



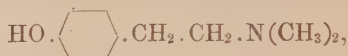
Unbedeutende Drehung und mangelnde Kontrolle auf Reinheit der Präparate machen aber die mit einem Sternchen (*) bezeichneten Glieder diese Schemas etwas unsicher.

Lund, Universität, März 1912.

131. Hugo Voswinckel:
Über eine neue Synthese des Hordenins.

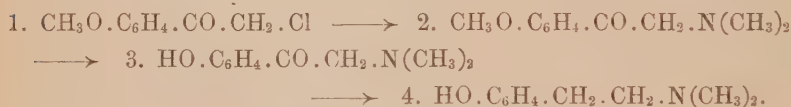
(Eingegangen am 28. November 1911.)

Das von Leger¹⁾ in dem Auszug der Gerstenkeimlinge aufgewundene Alkaloid: Hordenin, [*p*-Oxyphenyl-äthyl]-dimethylamin:



wurde schon von anderer Seite²⁾ synthetisch dargestellt. Der nachstehend beschriebene einfache und nabeliegende Weg zu einer allgemeinen Synthese der Oxyphenyl-äthylamin-Basen wurde aber noch nicht, oder wenigstens nicht mit Erfolg³⁾, eingeschlagen.

Das neue Verfahren verläuft im Sinne der nachstehenden Reaktionsfolge:



Chlormethyl-anisyl-ke-ton (1), dargestellt nach der Methode von F. Kunckell und F. Johannsen⁴⁾ wird mit Dimethylamin in das Aminoketon (2) übergeführt und nach Abspaltung der Methyl-Gruppe mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 (vergl. Reaktionsschema 3) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 und Phosphor unter Druck zu Hordenin (4) reduziert⁵⁾.

p-Methoxyphenyl-dimethylaminomethyl-ke-ton,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2.$

12 g *p*-Chlormethyl-anisyl-ke-ton, dargestellt nach der Methode von F. Kunckell und F. Johannsen⁴⁾ und 20 g einer 33-proz. alkoholischen Dimethylamin-Lösung werden in einem geschlossenen Gefäß bis zur Lösung, welche in der Regel nach wenigen Minuten unter Selbsterwärmung eintritt, geschüttelt, 24 Stunden sich selbst überlassen, alsdann in offener Schale zwecks Entfernung des überschüssigen Dimethylamins 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet, mit Wasser verdünnt, mit stark verdünnter und entfärbter

¹⁾ C. r. **142**, 108 [1906].

²⁾ G. Barger, Soc. **95**, 2193 [1909]; K. W. Rosenmund, B. **43**, 306 [1910]; Fr. Bayer & Co., D. R. P. Kl. 12 Nr. 23069 (9. Januar 1910).

³⁾ Tutin, Soc. **95**, 2114 [1909]. ⁴⁾ B. **30**, 1714 [1897].

⁵⁾ D. R. P. Anm. Kl. 12 q [15. Februar 1911], V. 9882, IV/12 q.

⁶⁾ B. **30**, 1714 [1897].

Jodwasserstoffsäure angesäuert, filtriert, mit Blutkohle geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Die so erhaltene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ergibt nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser farblose Krystallprismen vom Schmp. 150° . Sie stellen das jodwasserstoffsäure Salz der obigen Base dar. Ausbeute 62 % der Theorie.

0.1840 g Sbst.: 0.2866 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 5.8116 CN (20° , 753,8 mm).
— 0.1865 g Sbst.: 0.1350 g JAg.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{J}$. Ber. C 41.12, H 4.98, J 39.59, N 4.36.

Gef. » 41.49, » 5.33, » 39.14, » 4.01.

Die freie Base, durch Alkali abgeschieden, ist ein farbloses Öl, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann gegen 30° schmilzt.

p-Oxyphenyl-dimethylaminomethyl-ke-ton,
 $\text{HO}\cdot\text{C}_6\cdot\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

5 g *p*-Methoxyphenyl-dimethylaminomethyl-ke-ton-Jodhydrat, 10 cem Jodwasserstoffsäure (1.7) und 1 g Phosphor werden eine halbe Stunde lang in offenem Kolben in gelindem Sieden erhalten, alsdann wird die Jodwasserstoffsäure größtentheils abdestilliert, der beim Erkalten zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrende Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Blutkohle behandelt, filtriert und zur Sirupdicke eingedampft. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wird abgepreßt, nochmals aus Wasser und sodann nach sorgfältigem Trocknen aus Aceton-Äther unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das Jodhydrat der obigen Base in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 176° . Ausbeute annähernd 100 % der Theorie.

0.1775 g Sbst.: 0.2565 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 5.07 cem N (17.0° , 763.9 mm). — 0.2199 g Sbst.: 0.1678 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. C 39.09, H 4.56, N 4.56, J 41.37.

Gef. » 39.41, » 5.41, » 4.10, » 41.06.

Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Alkalien aus der wäßrigen Lösung nicht ab und läßt sich ihr auch durch Äther nicht entziehen. Die Lösung ihres jodwasserstoffsäuren Salzes wurde daher mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält so ein gelbliches Krystallpulver, welches aus Äther (in dem es schwer löslich ist) + Ligroin umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 142° ergab.

[*p*-Oxyphenyl-äthyl]-dimethyl-amin (Hordenin),
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

5 g *p*-Oxyphenyl-dimethylaminomethyl-ke-ton-Jodhydrat, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 und 1 g Phosphor wurden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 125° erwärmt. Nach Abdestillieren von etwa $\frac{2}{3}$ und Entfernen des Restes der überschüssigen Jodwasserstoffsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda stark alkalisch gemacht, mit Blutkohle behandelt und mit Äther ausgezogen. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein alsbald erstarrendes Öl, welches, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, in Übereinstimmung mit dem natürlichen Hordenin den Schmp. 118° zeigte. Es reduziert die amoniakalische Silberlösung und gibt mit Millons Reagens die rote, mit Phenolphthalein die violette, für das Hordenin charakteristische Färbung. Durch kurzes Schütteln mit Jodmethyl geht es in das Jodmethylat vom Schmp. 228—229° (in Übereinstimmung mit Rosenmund)¹⁾ über. Ausbeute etwa 10% der Theorie.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

132. Felix Ehrlich und P. Pistschimuka: Überführung von Aminen in Alkohole durch Hefe- und Schimmelpilze.

[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Über das Verhalten von Hefe- und Schimmelpilzen gegen Amine liegen bisher nur sehr vereinzelte Angaben vor²⁾. Untersuchungen darüber schienen namentlich in der Richtung von Interesse, ob primäre Amine vom Typus $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ günstige Stickstoffnährstoffe für die Hefe bilden, und ob ihr chemischer Abbau durch Hefe und ähnliche Pilze der Fuselölbildung aus Aminosäuren analog verläuft.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die verschiedensten Heferassen primäre Amine angreifen und für die Zwecke ihres Eiweißaufbaues verwerten können. Die Assimilation erfolgt aber in ähnlicher Weise unvollkommen wie bei den Aminosäuren, indem aus den Aminen offenbar unter Wasseranlagerung vermittels eines hydratisierenden Enzyms nur Ammoniak abgespalten wird, das die Hefen weiter auf Eiweiß verarbeiten, während das Kohlenstoffgerüst der

¹⁾ l. c. ²⁾ F. Czapek, Biochemie der Pflanzen.

Amine vollständig erhalten bleibt und sich in Form der entsprechenden Alkohole in den vergorenen Lösungen wiederfindet gemäß der Gleichung:



Es gelang auf diese Weise, durch Hefegärung *p*-Oxyphenyl-äthylamin in Tyrosol (*p*-Oxyphenyl-äthylalkohol),



und Iso-amylamin in Iso-amylalkohol,

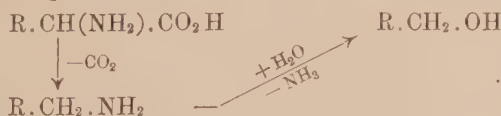


überzuführen.

Die Umwandlung wird sowohl von wachsender wie von gärender Hefe vollzogen. Es zeigt sich indes, daß die gewöhnlichen Brenner- und Brauereihafen weniger günstig wirken, auch wenn sie im Überschuß in Form von Preßhefe angewandt werden, womit im Einklang steht, daß sie auf den Lösungen der Amine nur schwer zum Wachsen zu bringen sind. Dagegen läßt sich mit wilden Hefen, Kahlhefen und ähnlichen hautbildenden Heferassen, wie z. B. *Willia anomala* Hansen, die auf Aminlösungen sehr üppig gedeihen, leicht eine fast quantitative Überführung der Amine in die entsprechenden Alkohole erzielen. In den letzteren Fällen kann auch ähnlich, wie früher für Aminosäuren gezeigt wurde¹⁾, statt Kohlenhydraten als Kohlenstoffmaterial Glycerin oder Äthylalkohol mit gleichem Erfolge benutzt werden.

Schimmelpilze vom Typus des *Oidium lactis*, die aus Aminosäuren Oxysäuren bilden²⁾, vermögen mit derselben Leichtigkeit wie Kahlhefen auf Aminen zu wachsen und sie in Alkohole zu verwandeln.

Die leichte Überführbarkeit von Aminen in Alkohole durch Hefen scheint namentlich im Hinblick auf die chemischen Vorgänge bei der Fuselöl-Bildung bemerkenswert. Denn da der biochemische Abbau von Aminosäuren zu Aminen unter Abspaltung von Kohlendioxyd eine besonders bei Fäulnisbakterien häufig anzutreffende Reaktion darstellt, so liegt die Annahme nicht sehr fern, daß auch bei der durch Hefe bewirkten alkoholischen Gärung der Aminosäuren die Amine Zwischenprodukte bilden im Sinne des Schemas:



¹⁾ F. Ehrlich, Bio. Z. **36**, 477 [1911].

²⁾ F. Ehrlich und K. A. Jacobsen, B. **44**, 888 [1911].

Ein solcher Reaktionsverlauf war schon früher¹⁾ in Betracht gezogen worden und erscheint jetzt nach Aufzeigung der glatten Vergärbbarkeit der Amine auch neben dem vermuteten Abbau über die Ketsäuren²⁾ wohl diskutabel und durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegend.

Die Versuche werden nach verschiedenster Richtung fortgesetzt.

Tyrosol aus *p*-Oxyphenyl-äthylamin.

Das zu den Versuchen verwandte *p*-Oxyphenyl-äthylamin wurde aus Tyrosin durch Sublimation im Vakuum dargestellt. Am besten wird das Tyrosin zu diesem Zwecke in kleinen Portionen von je 1 g in starkwandigen Reagenzgläsern in einem Bad aus Woodschem Metall unter einem Druck von 12—25 mm langsam bis auf 270° erhitzt. Das sich im oberen Teil des Reagenzglases bildende, fast weiße Sublimat wird nach beendetem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure herausgelöst, die salzsaure Lösung nach Klärung mit Tierkohle verdampft und der Rückstand aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Man erhält so reines *p*-Oxyphenyläthylamin-hydrochlorid in einer Ausbeute von 50% der Theorie.

Um ein Bild von dem Wachstum der Hefen auf den betreffenden Lösungen zu geben, ist bei den folgenden Kulturversuchen die Menge der geernteten Pilz-Trockensubstanz und ihr Stickstoffgehalt jedesmal besonders bezeichnet.

1. Eine Lösung von 1 g *p*-Oxyphenyl-äthylamin-hydrochlorid und 0.48 g Natriumacetat in 1 l Wasser, zu der als Nährstoffe außerdem 25 g Rohrzucker, 0.3 g Dikaliumphosphat, 0.1 g Magnesiumsulfat und Spuren Ferrosulfat gesetzt waren, wurde durch je halbstündiges Kochen an drei aufeinander folgenden Tagen sterilisiert und dann mit einer Spur einer Reinkultur von *Willia anomala* Hansen beimpft. In der bei 25° aufbewahrten Flüssigkeit begann die Hefe sehr bald intensiv zu wachsen. Schon nach einigen Tagen bildete sich, während sich der Kolbeninhalt allmählich trübte, auf der Oberfläche der Lösung eine zusammenhängende Kahnhaut, und es machte sich Gasentwicklung und Geruch nach Essigester bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde im Verlauf von 4 Wochen noch einige Male geschüttelt. Der Versuch wurde dann abgebrochen, die entstandene Hefe durch ein gewogenes dichtes Filter abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 105° getrocknet. Es hatte sich 1.26 g Hefe-Trockensubstanz mit 0.0401 g Stickstoff gebildet. Die gesammelten, stark esterartig riechenden Filtrate von der Hefe erwiesen sich als zuckerfrei. Ihre Gesamt-

¹⁾ F. Ehrlich, B. **40**, 1046 [1907]; Z. Ver. Deutsch. Zuckerind. **55**, 564 [1905]; Bio. Z. **2**, 72 [1906].

²⁾ O. Neubauer und K. Fromherz, H. **70**, 326 [1911].

acidität entsprach 23 cem $\frac{n}{1}$ -Natronlauge (gegen Phenolphthalein). Die auf dem Wasserbad eingedampfte Flüssigkeit ergab einen Sirup, der in dem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst wurde. Von ausgeschiedenen Flocken wurde abfiltriert und das Filtrat durch Destillation vom Alkohol befreit. Den Rückstand nahm man in wenig Wasser auf, versetzte die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und extrahierte sie erschöpfend mit Äther. Die schwefelsaure Lösung gab darauf die Millonsche Reaktion nicht mehr, war also frei von p -Oxyphenyl-äthylamin, das demnach von der Hefe vollkommen aufgebraucht war, wie auch ein Kontrollversuch bestätigte.

Der Ätherauszug wurde nach Vertreiben des Äthers wieder mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und von neuem im Extraktionsapparat vollständig ausgeäthert. Der schließlich erhaltene Extrakt lieferte beim Verdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches, stickstoffreies Öl, das beim Abkühlen und Reiben sofort zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Sie bestand aus fast reinem Tyrosol (0.65 g), das, aus Chloroform umkrystallisiert, den richtigen Schmp. 93° und alle früher¹⁾ beschriebenen Eigenschaften zeigte. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1755 g Subst.: 0.4471 g CO_2 , 0.1152 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.48, » 7.34.

Auf angewandtes p -Oxyphenyläthylamin berechnet, betrug die Ausbeute an Tyrosol 82% der Theorie.

2. Eine sterilisierte Lösung, enthaltend 0.5 g freies p -Oxyphenyl-äthylamin, 0.2 g Monokaliumphosphat, 0.1 g Magnesiumsulfat und Spuren Ferrosulfat und Natriumchlorid in 500 cem Wasser, zu der nach zweimaligem Aufkochen aus einer sterilen Pipette 5 cem Äthylalkohol gesetzt waren, wurde mit einer Reinkultur von *Willia anomala* Hansen geimpft.

Kräftiges Wachstum der Hefe. - Dauer des Versuches 3 Wochen. Geerntete Hefetrockensubstanz 0.42 g mit 0.0244 g Stickstoff. Gesamtacidität der nach Essigester riechenden Lösung entsprechend 10.5 cem $\frac{n}{1}$ -Natronlauge. Wie oben behandelt, liefert die eingedampfte Lösung, erst sauer und dann alkalisch ausgeäthert, ca. 0.3 g sehr reines Tyrosol vom Schmp. 93° . Aus der schwefelsauren Lösung wurde nach Entfernung des Tyrosols und Alkalischemachen der Flüssigkeit mit kochendem Äther 0.12 g von der Hefe unangegriffenes p -Oxyphenyl-äthylamin zurückgewonnen.

3. Eine sterile Lösung von 0.5 g p -Oxyphenyl-äthylaminacetat, 10 g Zucker, 0.3 g Dikaliumphosphat, 0.1 g Magnesiumsulfat

¹⁾ F. Ehrlich, B. 44, 139 [1911].

und Spuren Ferrosulfat und Natriumchlorid in 500 ccm Wasser mit einer Reinkultur von Rasse XII (Brennereihefe) beimpft.

Die Hefe wächst bei 25° nur sehr schwach in der Lösung. Im Verlauf von 2 Monaten bildete sich trotz dreimaligem Impfen nur 0.065 g Hefetrockensubstanz. Die Flüssigkeit enthielt beim Abbrechen des Versuches noch sehr viel Zucker, der zum großen Teil invertiert war. Polarisation im 2-dm-Rohr -3.7° Sacch. Die Gesamtsäuretitel der Lösung entsprach 6.5 ccm $\frac{N}{1}$ -Natronlauge. Die Ätherextraktion nach obigem Verfahren liefert im ganzen 0.04 g Tyrosol vom Schmp. 92°.

4. In 1½ l Wasser wurden 2 g *p*-Oxyphenyl-äthylamin-hydrochlorid und 1 g Natriumacetat zusammen mit 150 g Zucker (Raffinade) gelöst und die Lösung direkt mit 75 g frischer Preßhefe, Rasse XII (Brennereihefe), vergoren.

Die bereits am 3. Tage zuckerfreie Flüssigkeit wurde von der Hefe abfiltriert, eingedampft und, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Es wurde 0.4 g rohes Tyrosol erhalten, das ziemlich unrein war und beim Umkristallisieren nur etwa 0.2 g reine Substanz vom Schmp. 93° lieferte. Aus den übrigen Ätherextrakten ließ sich 1.32 g unverändertes *p*-Oxyphenyl-äthylamin-hydrochlorid wiedergewinnen.

Ein genau unter gleichen Bedingungen angestellter Parallelversuch, bei dem an Stelle der 2 g Amin-hydrochlorid die im Stickstoffgehalt genau entsprechende Menge von 0.35 g Harnstoff gesetzt war, lieferte bei gleicher Vergärung und Aufarbeitung der Lösungen keine Spur kristallisiertes Tyrosol.

5. Auf eine sterile Lösung von 1 g *p*-Oxyphenyl-äthylamin-hydrochlorid, 25 g Invertzucker, 0.5 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$ und Spuren $FeSO_4$ und Natriumchlorid kam eine Reinkultur von Weinkahmhefe (Geisenheim Nr. 3) zur Einwirkung.

Sehr üppiges Wachstum der Hefe. Dauer des Versuches 2 Wochen. Gewicht der geernteten Hefetrockensubstanz 0.78 g. Die Gesamtsäuretitel der Lösung entsprach 30 ccm $\frac{N}{1}$ -Natronlauge. Die Flüssigkeit enthielt noch viel unverbrauchten Zucker. Bei der Ätherextraktion wurden 0.59 g Tyrosol vom Schmp. 93° aus der vergorenen Lösung erhalten. Zurückgewinnen ließen sich 0.12 g Aminchlorid. Auf vergorenes Amin berechnet, stellt sich demnach die Ausbeute an Tyrosol auf 84% der Theorie.

6. Eine sterile Nährlösung, enthaltend 0.5 g *p*-Oxyphenyl-äthylaminchlorid, 0.2 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$ und Spuren Natriumchlorid und $FeSO_4$ wurde nach Zusatz von 10 ccm Äthylalkohol mit einer Reinkultur von *Oidium lactis* beimpft.

Nach kurzer Zeit sehr kräftiges Wachstum des Pilzes auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Dauer des Versuches 2 Wochen. Pilztrockenernte 0.75 g mit 0.0293 g Stickstoff. Es wurde kein *p*-Oxyphenyl-äthylamin zurückgewonnen. Ausbeute an Tyrosol 0.33 g (Schmp. 93°), d. h. 83% der Theorie.

Iso-amylalkohol aus Iso-amylamin.

1. Eine Lösung von 2 g Iso-amylamin (Kahlbaum), 1.4 g Eisessig, 25 g Rohrzucker, 0.3 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$ sowie $FeSO_4$ und Natriumchlorid in Spuren in 1 l Wasser wurde durch Kochen sterilisiert und mit *Willia anomala* Hansen geimpft. Die Hefe wuchs normal und sehr ergiebig. Dauer des Kulturversuchs 4 Wochen. Geerntete Hefetrockensubstanz 0.83 g mit 0.0414 g Stickstoff. Die vergorene Lösung roch sehr stark nach Amylester. Gesamtacidität der Flüssigkeit entspr. 43 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge. Das Filtrat von der Hefe, in dem kein Zucker mehr nachweisbar war, wurde nach Zusatz von etwas Phosphorsäure bis ungefähr zur Hälfte abdestilliert, aus dem aufgefangenen Destillat durch Zusatz von viel Pottasche der übergegangene Alkohol abgeschieden und mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Schon wenige Tropfen dieses Alkohols hinterließen beim Verdunsten intensiven Amylgeruch. Beim Destillieren aus einem kleinen Fraktionskölbchen ging die Hauptmenge des Alkohols bei 78° über. Gegen Ende der Fraktionierung wurden ca. 2 ccm einer zwischen 80 — 96° siedenden Flüssigkeit gewonnen, die den typischen Hustenreiz hervorrufenden Geruch nach Fuselöl und Amylacetat besaß.

Die phosphorsaure Lösung ergab, mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Wasserdampf destilliert, ein Destillat, das zur Neutralisation gegen Methylorange 15.5 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge erforderte. Daraus berechnet sich eine Menge von 1.35 g unverbrauchtem, von der Hefe nicht angegriffenem Iso-amylamin.

2. In eine gärende Mischung von 200 g Zucker in 2 l Wasser und 100 g Preßhefe Rasse XII (Brennereihefe) wurde im Verlauf von 2 Tagen 5 g Iso-amylamin in Portionen tropfenweise einge-tragen.

Die am 3. Tage abfiltrierte Hefe zeigte unter dem Mikroskop ein vollkommen normales Aussehen. Im Filtrat ließ sich kein Zucker mehr nachweisen. Der, wie oben beschrieben, aus der vergorenen Flüssigkeit abgeschiedene Alkohol lieferte beim Fraktionieren etwa 3 ccm eines oberhalb 80° siedenden Öls von intensivem Amyl-Geruch. Zurückgewonnen wurde, aus der Titration berechnet, ca. 4.2 g Iso-amylamin.

Ein gleichzeitig unter denselben Bedingungen angestellter Parallelversuch, bei dem statt des Amins 1.72 g Harnstoff als Stickstoffsubstanz der Hefe geboten war, ergab, nach derselben Methode aufgearbeitet, eine alkoholische Flüssigkeit, die beim Durchfraktionieren nicht die Spur eines Fuselgeruchs zeigte.

3. Eine sterile Lösung von 1 g Iso-amylamin, 0.7 g Eisessig, 25 g Zucker und denselben Nährsalzmengen wie in Versuch 1 in 1 l Wasser wurde mit Brennereihefe, Rasse XII, geimpft.

Das Wachstum war im Verlauf von 2 Monaten bei 25° nur ein äußerst geringes. Geerntete Hefetrockensubstanz 0.05 g mit 0.0034 g Stickstoff. Amylgeruch war kaum nachweisbar.

Ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch mit untergäriger Bierhefe verlief in ähnlicher Weise ungünstig.

133. Ernst Wilke-Dörfurt und Gerhard Heyne: Über Doppelsalze der Chloride von Rubidium und Caesium mit Eisenchlorür.

[Mitteilung aus dem Allgemeinen Chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]
(Eingegangen am 18. März 1912.)

Bei einer Untersuchung über Vorkommen und Verbreitung des Rubidiums in den Kalisalz-Lagerstätten ergab sich, daß das seltene Alkali nicht gleichmäßig das Kalium in seinen Verbindungen begleitet, sondern hauptsächlich im Carnallit, ($\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), und zwar hier in bestimmten, durch Alter und Entstehungsweise von anderen verschiedenen Carnalliten sich findet. Für eine Anreicherung im Carnallit ist zweifellos die geringere Löslichkeit und größere Beständigkeit des Rubidium-Carnallits maßgebend. Zur Erklärung der Unterschiede im Rubidgehalt der verschiedenen Carnallite müssen aber wohl noch andere Dinge herangezogen werden. Da bei der ersten Entstehung der Carnallit-Ablagerungen nach Precht¹⁾, Boeke²⁾, Johnsen³⁾ und Parchow⁴⁾ Ferroeisensalze eine verhältnismäßig große Rolle gespielt haben, so kam in Frage, ob in ähnlicher Weise wie durch einen Rubidium-Carnallit, durch Bildung von vergleichsweise beständigen Doppelsalzen von Eisenchlorür mit den Chloriden des Rubidiums und Caesiums sich diese seltenen Alkalien in bestimmten Ausscheidungsschichten angereichert haben können. Dazu war die Kenntnis der Entstehungsbedingungen und Beständigkeitsgrenzen solcher Doppelsalze erwünscht.

Von Schabus⁵⁾ ist ein Kaliumeisenchlorür der Zusammensetzung $2\text{KCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden. Precht⁶⁾ fand ein ferroeisen- und kaliumchloridhaltiges Doppelsalz und nannte es nach seinem Vorkommen in Douglasshall Douglassit. Er schrieb ihm die Formel des Schabusschen

¹⁾ z. B. Z. Ang. 18, 1935 [1905].

²⁾ Zentralbl. f. Min usw. 1909, 72; Kali 1908, 514.

³⁾ Kali 1909, Heft 6. ⁴⁾ ebenda 1910, Heft 5.

⁵⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. 4, 1850, 475.

⁶⁾ B. 12, 557 [1879]; 13, 2326 [1880].

Salzes zu. Boeke, der die künstliche Darstellung des Douglasits versuchte, kam zu dem Ergebnis, daß er nicht existiert. Er erhielt vielmehr statt seiner ein Doppelsalz, das mit der Formel $\text{KCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ eine andere Art darstellt wie der Schabus-Prechtsche Douglasit $2\text{KCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Die größere Beständigkeit von Rubidium- und Caesiumkomplexen¹⁾ ließ erwarten, daß man aus der Kenntnis der entsprechenden Ferroeisendoppelsalze dieser Elemente die Frage nach dem Kaliumeisenchlorür durch Analogieschlüsse würde beantworten können.

Es gelang nun, die Salze $2\text{RbCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CsCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ vom Schabusschen Typus und außer ihnen die Salze $\text{RbCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CsCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ vom Boekeschen Typus darzustellen. Daraus ist abzuleiten, daß für das Kalium beide Formen möglich sind. Daß also ungeachtet des Mißerfolges von Boeke, den künstlichen Kalium-Douglasit zu gewinnen, das Salz höchstwahrscheinlich existenzfähig ist (wenn auch vielleicht sein Existenzgebiet sehr eng begrenzt ist), und daß es in der Tat neben ihm ein zweites Doppelsalz vom Boekeschen Typus gibt.

1. Di-rubidiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat, $2\text{RbCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Wasserhelle Krystalle: monoklin²⁾. Im Laufe einiger Wochen verwittern sie, der Luft ausgesetzt, durch Oxydation. Ihre Dichte wurde nach der Schwebemethode in Acetylen-tetrabromid³⁾-Benzol bestimmt zu 2.850 (23°). Das Salz kann aus Wasser umkrystallisiert werden.

Darstellung: Ein Gemisch der ausgekochten Lösungen von z. B. 1.8 g Blumendraht in 20 ccm reiner konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser und von 7.2 g Rubidiumchlorid in 30 ccm Wasser wurde schnell filtriert und über Schwefelsäure in verdünntem Wasserstoff der Krystallisation überlassen. Das nach wechselnden Zeiträumen erhaltene Salz wurde scharf abgesaugt, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen und über geblühtem Sand getrocknet.

¹⁾ Wilhelm Biltz und Ernst Wilke-Dörfurt, B. 38, 123 [1905].

²⁾ Eine krystallographische Beschreibung verdanken wir Hrn. Dr. G. Hlövermann. Sie wird zusammen mit Einzelheiten über Darstellung und Analysenmethode der hier aufgezählten Salze in der Dissertation von G. Heyne veröffentlicht werden.

³⁾ Für die Überlassung dieses für Dichtebestimmungen so sehr geeigneten Bromids sagen wir Hrn. Prof. Dr.-Ing. H. Precht in Neustaßfurt besten Dank.

0.3129 g Sbst.: 0.4411 g AgCl. — 0.3202 g Sbst.: 0.0638 g Fe_2O_3 .
 0.3624 g Sbst.: 0.5179 g Rb_2PtCl_6 . — 0.1808 g Sbst. verloren 0.0151 g H_2O .
 Ber. Cl 35.05, Fe 13.80, Rb 42.24, H_2O 8.91.
 Gef. » 34.87, » 13.94, » 42.19, » 8.35.

2. Di-caesiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat, $2\text{CsCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Farblose, ebenfalls monokline Krystalle. Das Verhalten an der Luft entspricht dem des Rubidiumsalses, aus Wasser läßt es sich umkrystallisieren; es entsteht dabei auch das Monocaesiumsalz. Die Dichtebestimmung geschah in Methylenjodid-Benzol bei 20° und ergab 3.275.

Es wurde dargestellt wie das Rubidiumsals aus z. B. 1.0 g Blumendraht in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser und 16 g Caesiumchlorid in 50 ccm Wasser.

0.3900 g Sbst.: 0.4463 g AgCl, 0.0630 g Fe_2O_3 . — 0.6332 g Sbst. verloren 0.0450 g H_2O .

Ber. Cl 28.41, Fe 11.18, H_2O 7.22.

Gef. » 28.31, » 11.30, » 7.11.

3. Mono-rubidiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat, $\text{RbCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Es besteht aus schwach grünlich gefärbten Krystallen, die, wie die vorigen, monoklin, aber von anderem Habitus sind als sie. Es verwittert langsam an der Luft, wobei es sich oxydiert. Die Dichtebestimmung durch Schweben in Acetylen-tetrabromid-Äther ergab 2.711 (20°).

Zur Darstellung (s. o.) wurden z. B. vermischt: 11 g Blumendraht in 90 ccm reiner Salzsäure und 50 ccm Wasser und 14 g Rubidiumchlorid in 40 ccm Wasser.

0.4080 g Sbst.: 0.1153 g F_2O_3 , 0.1937 g Rb_2SO_4 . — 0.3024 g Sbst.: 0.4527 g AgCl.

Ber. Cl 37.50, Fe 19.68, Rb 30.12.

Gef. » 37.03, » 19.76, » 30.39.

4. Mono-caesiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat, $\text{CsCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Krystalle sind ebenfalls schwach grünlich gefärbt; sie sind monoklin und dem vorigen Salz in der Ausbildung ähnlich. Die Dichte wurde in Acetylen-tetrabromid-Äther bei 17° zu 2.907 bestimmt.

Zur Darstellung wurden z. B. gemischt: 3 g Blumendraht in 30 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser und 16 g Caesiumchlorid in 50 ccm Wasser.

0.1885 g Sbst.: 0.2441 g AgCl. — 0.3380 g Sbst.: 0.0817 g Fe₂O₃. —
 0.5363 g Sbst.: 0.5505 g Cs₂PtCl₆. — 0.4440 g Sbst.: 0.0499 g H₂O.

Ber. Cl 32.13, Fe 16.87, Cs 40.12, H₂O 10.88.

Gef. » 32.04, » 16.91, » 40.48, » 11.24.

134. M. Claasz: Der Thionylindigo.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

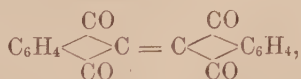
(Eingegangen am 27. März 1912.)

Der Ersatz der im Indigomolekül als auxochrom geltenden Imidgruppe durch Schwefel und Sauerstoff hat zum Thio- und Oxindigo geführt. Während der Thioindigo in Bezug auf sein färberisches Verhalten große Übereinstimmung mit dem Indigoblau zeigt, scheint der Oxindigo¹⁾ der typischen, auf Oxydation beruhenden färberischen Eigenschaften zu entbehren.

Daraus ist zu schließen, daß im Indigoblau bisher unbekannte konstitutive Momente, die mit seiner Farbstoffnatur eng zusammenhängen, vorliegen müssen.

Wäre die Annahme, daß die Farbe des Indigoblaus auf dem durch das Auxochrom vertieften Chromophor CO.C:C.CO beruhe, richtig, so ist das sowohl in Eigenfarbe als auch in Farbvermögen vom Indigoblau stark abweichende Verhalten des Oxindigos nicht gut zu erklären.

Erwägt man weiter, daß Verbindungen mit dem Chromophor CO.C:C.CO meist nur schwache, oft auch gar keine Eigenfarbe zeigen, wie z. B. das in seiner *cis*-Form farblose, in seiner *trans*-Form nur schwach gelb gefärbte Dibenzoyl-äthylen, C₆H₅.CO.CH:CH.CO. C₆H₅²⁾, und der rot gefärbte Indenigo³⁾,



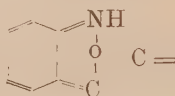
¹⁾ R. Störmer, B. **44**, 315 [1911]. Siehe auch Fries und Hasselbach, B. **44**, 127 [1911]. Nach einer Privatmitteilung von Hrn. Prof. Störmer, für welche ich meinen Dank abzustatten an dieser Stelle nicht unterlassen möchte, löst sich der Oxindigo in alkalischem Hydrosulfit und zwar mit etwas vertiefter Farbe auf, er wird aber aus dieser Lösung von der Faser nur in hell lichtgelben, an der Luft sich nicht vertiefenden Tönen aufgenommen.

²⁾ Paal und Schulze, B. **33**, 3795 [1900]. ³⁾ B. **30**, 386 [1897].

daß ferner eine Doppelbindung zwischen zwei Kernen mitunter keine Farbe zu erzeugen vermag, wie z. B. im Diphthalyl,



so wird man doch annehmen müssen, daß sowohl die tiefe Farbe, als besonders die Farbstoffnatur des Indigoblaus auf einem anderen, aber stärkeren Chromophor, nämlich auf chinoider Bindung beruhe. Chinoide Bindung ist aber denkbar, wenn eine gegenseitige Absättigung des ungesättigten Stickstoffes mit dem dicht gelagerten Carbonylsauerstoff stattfindet, etwa nach folgendem Schema:



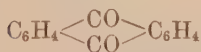
Schließlich wird man die tinktoriellen Eigenschaften des Indigos in demselben Sinne zu erklären haben, wie es von Kauffmann¹⁾, Binz²⁾ und anderen³⁾ in vielen anderen Farbstoffgruppen geschieht, nämlich durch chinoide Desmotropie, bei welcher das Auxochrom den Zustand des Benzolringes so modifiziert, daß ein Maximum von Doppelbindungen erreicht wird.

Eine Möglichkeit, zu dieser Frage experimentelle Unterlagen zu beschaffen, ergab sich nur aus den Versuchen, in dem Indigomolekül die Carbonylgruppen des Chromophors $\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}$ durch an sich möglichst wenig (oder gar nicht) chromophore, andererseits aber zu tautomerer Umlagerung befähigte, ungesättigte Gruppen, insbesondere durch die Thionylgruppe SO , zu ersetzen.

Folgender Vergleich zeigt die fehlenden (oder geringen) chromophoren Eigenschaften des Thionyls.



Benzil (gelb)



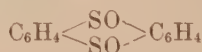
Anthrachinon (gelb)



Acridon (gelb).



Diphenyldisulfoxyd (farblos)



cyclisches Diphenyldisulfoxyd
(farblos)



Diphenylaminsulfoxyd (farblos).

¹⁾ B. 39, 1959 [1906]. Ahrens Vorträge IX, S. 277.

²⁾ B. 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904]; 45, 597 [1912]. Binz und Schröter, Z. f. Farbenindustr. 5, S. 421 [1906].

³⁾ v. Georgievicz, Lehrbuch f. Farbenchemie [1907], S. 129.

Angenommen, die tiefe Farbe des Indigos beruht auf dem Chromophor $\text{CO}:\text{C}:\text{CO}$, so dürfte ein Thionylindigo,



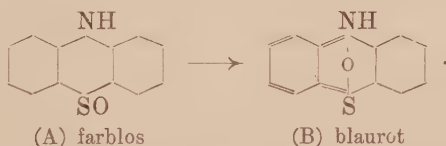
Bis-[benzthiazolin-yliden]-S,S'-dioxyd,

die gleiche tiefe Farbe nicht zeigen.

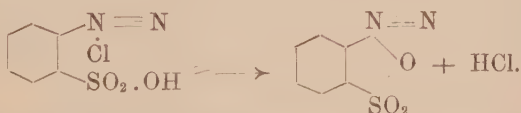
Nun steht aber der Thionylindigo an Farbe dem Indigoblau durchaus nicht nach; er stellt ein dunkel-schwarzblaues Pulver dar, das, in feuchtem Zustande gepreßt, die charakteristische kupferglänzende Oberflächenfarbe annimmt.

Im Zusammenhange mit dem oben Gesagten ist daraus zu schließen, daß die Eigenfarbe des Thionylindigos weniger durch die Atomgruppierung $\text{SO}:\text{C}:\text{SO}$, als durch die Art der Bindung bestimmt wird. Von den möglichen Bindungsarten kommt aber nur die orthochinoide in Frage.

Für derartige Überlegungen sind die von Barnett und Smiles¹⁾ am Diphenylamin-sulfoxyd gemachten Beobachtungen recht bemerkenswert. Es gelang diesen Forschern, das farblose Sulfoxyd (A) in ein tiefblaurot gefärbtes Isomeres umzulagern, für welches sie die Konstitution (B) nachgewiesen haben:



Auch die leicht wasserabspaltenden Diazobenzol-sulfosäuren (auch die *para*- und *meta*-Form), die nur als Anhydride beständig sind, zeigen den hier sogar von selbst sich vollziehenden Reaktionsverlauf einer solchen Sauerstoff-Brückenbindung:



Es liegt nun aber nahe, diese an dem Thionylindigo wahrscheinlich gemachten Verhältnisse auf den Indigo selbst zu übertragen, denn man kann wohl annehmen, daß die ungesättigte Carbonylgruppe hier gleichfalls zu tautomerer Desmotropie neigen wird. Ableiten läßt sich eine solche Annahme aus dem umgelagerten Anhydrid der

Anthranilsäure, dem Anthranil $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$, sowie aus dem von

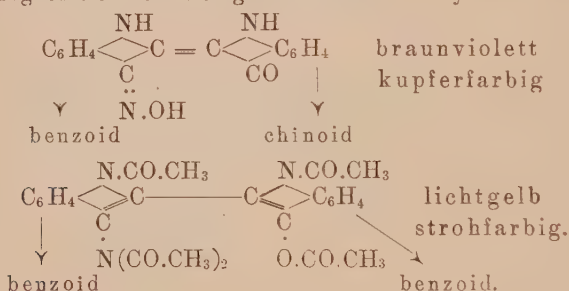
¹⁾ Soc. **97**, 186 [1910]; C. **1910**, II, 1600.

Bamberger¹⁾ durch geeignete Reduktion aus dem *o*-Nitro-acetophenon gewonnenen Methyl-anthranil, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, für welche die Konstitution nachgewiesen ist.

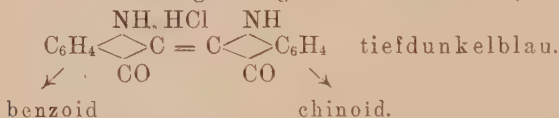
Eine zweite Frage wäre nun die, ob der Indigo symmetrisch oder unsymmetrisch ist, ob nur ein Kern oder beide chinoid sind.

Wenn auch etwas sicheres darüber vorläufig noch nicht ausgesagt werden kann, so läßt sich doch, in Verfolg der bisher am Indigo studierten Umwandlungsprodukte, Folgendes unter einen Gesichtspunkt ordnen:

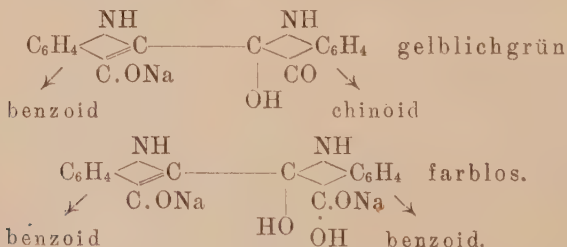
1. Indigo bildet nur ein Monoxim²⁾, braunviolette, kupferglänzende Nadeln; ein Dioxim ist nicht zu erhalten; durch reduzierende Acetylierung entsteht ein lichtgelbes Penta-acetyl-Derivat.



2. Indigo verhält sich wie eine einsäurige Base; er bildet mit Mineralsäuren tiefindigoblau gefärbte saure Salze³⁾:



3. Indigo addiert momentan Ätz- oder Erdalkali⁴⁾; diese sauren Salze sind gelblichgrün. Ein zweites Mol Ätznatron wird nur äußerst schwer addiert; Di-Natron-Indigo ist farblos.



¹⁾ B. 37, 966 [1904]. ²⁾ Thiele und Pickard, B. 31, 1252 [1898].

³⁾ Binz und Kufferath, A. 325, 196 [1902].

⁴⁾ Binz und Schädel, B. 45, 587 [1912].

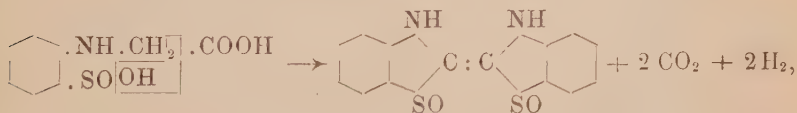
4. Thionylindigo addierte nur 1 Mol Säure; es wurde das jodwasserstoffsäure, tiefblau gefärbte Salz gewonnen.

Die weiteren Studien am Thionylindigo, die mich gegenwärtig noch beschäftigen, werden vielleicht auch zur Klärung dieser Frage beitragen, und ich hoffe, in Kürze darüber eingehend berichten zu können. Die bisher gemachten Beobachtungen aber jetzt schon mitgeteilt zu haben, hat lediglich den Zweck, mir ein ungestörtes Weiterarbeiten in dieser Richtung zu sichern.

Hrn. Prof. Dr. A. Wohl, auf dessen Anregung ich mich vor 2 Jahren dem Studium der Frage, Thionylindigo darzustellen, zugewendet hatte, möchte ich nicht verfehlen, an dieser Stelle zu danken.

Bei der Durchsicht der Literatur konnte festgestellt werden, daß Versuche zur Herstellung eines Thionylindigos bisher noch nicht, eines Sulfonylindigos nur in einem einzigen Falle und zwar von Remsen und Bradshaw¹⁾ im Jahre 1906 gemacht worden sind. Diese Arbeit hat die Übertragung der bekannten Methoden, nach welchen aus Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).COOH$, Indigo entsteht, auf die Phenyl-glycin-*o*-sulfonsäure, $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).SO_2.OH$, zum Gegenstand. Der Erfolg war in allen Fällen ein negativer.

Nun lag es nahe, die von Remsen ausgeführten Versuche auf die analoge Sulfinsäure anzuwenden, und in der Tat gelang es, aus der zu diesem Zweck schon früher hergestellten Phenyl-glycin-*o*-sulfinsäure²⁾ mittels Kalischmelze einen dem Indigo im Aussehen durchaus ähnlichen Farbstoff zu erhalten. Obwohl anzunehmen war, daß es sich hier nur um ein dem gewöhnlichen Indigo analoges Produkt handeln konnte und der Reaktionsverlauf nach folgendem Schema zu deuten wäre,



so war es doch nicht möglich, aus dieser Herstellung allein die Konstitution dieses Farbstoffes sicher ableiten zu können. Es mußte daher zu einem systematischen Aufbau geschritten werden, wozu der sicherste Weg nur über die Halbmoleküle eines solchen Indigos führen konnte. Und in der Tat gelang es dann auch, trotz einer Reihe in dieser Richtung hin erfolglos unternommener Versuche, auf diese Weise zu einem Thionylindigo zu gelangen.

¹⁾ Am. 35, 340 [1906]. ²⁾ Claasz, A. 380, 310 [1911].

Die Arbeitswege zum Aufbau solcher Indigo-Halbmoleküle, also gewisser Benzthiazol- oder Benzsulfazol-Derivate, über welche hier nur eine kurze Übersicht gegeben werden soll, gingen naturgemäß alle von den in Orthoposition durch Stickstoff und Schwefel substituierten Benzolderivaten aus, einerseits von Amido- oder Nitro-benzol-sulfinsäuren, andererseits von Amido- oder Nitro-thiophenolen.

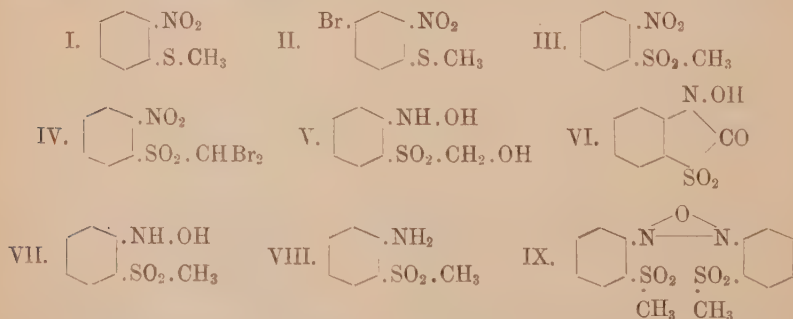
Zunächst erstreckten sich die Versuche auf die früher beschriebenen Nitro- und Amido-sulfinsäuren¹⁾.

Nicht substituiertes benzol-sulfinsaures Natrium reagiert glatt mit Halogenalkylen zu Sulfonen. Dem entgegen war es nicht möglich, *o*-nitro-benzol-sulfinsaures Salz mit Chlor-ameisensäureester, Chlor-essigsäure oder Jodmethyl umzusetzen.

Das amido-benzol-sulfinsaure Natrium, bei welchem außerdem auch noch eine Substitution am Stickstoff hätte erfolgen können, reagiert mit Chloressigsäure gleichfalls nicht; Chlorameisensäureester oxydiert hauptsächlich zu Sulfonsäure, daneben entsteht in geringen Mengen ein bei 235° schmelzender Körper mit sauren Eigenschaften, der keine eindeutige Analyse gab und schließlich noch ein in Äther lösliches gelbes Öl, von dessen weiterer Untersuchung abgesehen werden mußte.

An diese Versuche reihte sich dann die gleichfalls erfolglos verlaufende Einwirkung von *o*-Nitro-benzol-sulfochlorid auf Natrium-malonester, über deren Ergebnis schon an anderer Stelle²⁾ von mir berichtet ist.

Die weitere Versuchsreihe erstreckte sich nun auf das *o*-Nitro-thiophenol. Nach Brand³⁾ läßt sich *o*-Nitro-thiophenol mit Dimethylsulfat glatt methylieren (Formel I). Durch Bromierung des Methyls und darauffolgende Reduktion hätte Ringschluß eintreten müssen. Die Bromierung erfolgt aber nicht im Methyl, sondern im Kern (Formel II). Perhydrol oxydiert in Eisessiglösung das Sulfid zum Sulfon (Formel III), das merkwürdigerweise gegen Brom indifferent ist.



Ein Dibromid dieses Sulfons (Formel IV) erhält man leicht durch Einwirkung von Brom-Eisessig auf die Nitro-phenyl-sulfo-essigsäure⁴⁾

¹⁾ Ibidem S. 312.

²⁾ B. 45, 748 [1912].

³⁾ B. 42, 3463 [1909].

⁴⁾ Claasz, B. 45, 750 [1912].

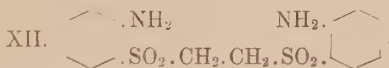
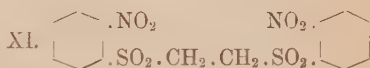
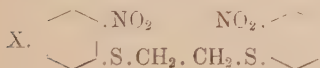
in der Hitze. Dieses Dibromid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein Hydroxylamin-Derivat (Formel V), das durch Jodlösung zu einem *N*-Oxy-sulfo-isatin oxydiert wird, doch sind die Ausbeuten daran sehr gering.

Die Beobachtung, daß durch Zinkstaub und Eisessig die Nitrogruppe hier nur bis zum Hydroxylamin reduziert wird, ließ einen Ringschluß des auf diese Art behandelten Methyl-sulfions (Formel III) erwarten, eine Reaktion, die sich der des diazierten *o*-Toluidins an die Seite stellen würde:



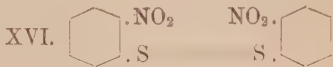
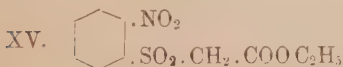
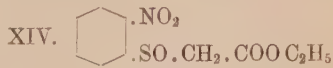
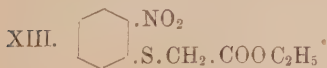
Die Erwartungen erfüllten sich nicht, es entstand das offene Hydroxylamin-derivat (Formel VII). Auch bei längerem Erwärmen der Lösung erfolgte kein Ringschluß, vielmehr entstand dabei infolge Autooxydation und Auto-reduktion das Amido-sulfon (Formel VIII) und die Azoxy-verbindung (Formel IX).

Es blieb nun noch übrig, die ringschließende Reduktion an dem Äthan-disulfon (Formel XI) zu versuchen, was um so aussichtsvoller erschien, als Methylene oft, wenn auch nur schwach, durch benachbarte Sulfuryle reaktiv gemacht werden.



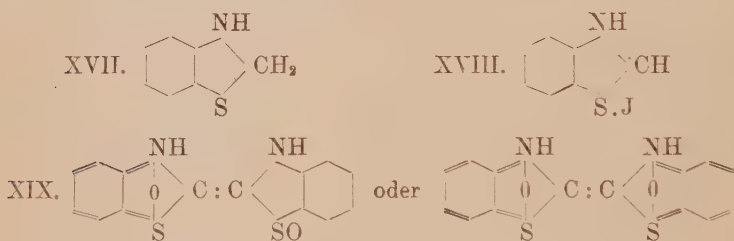
Das Äthandisulfid (Formel X) war aus Äthylenbromid und *o*-Nitro-thiophenol leicht zu erhalten. Durch Oxydation mit Perhydrol bildet sich das Disulfon (Formel XI). Reduktionsmittel liefern aber die Amido-Verbindung (Formel XII). Ringschluß konnte auch hier nicht erzielt werden. Ein reaktivierender Einfluß von einseitig benachbarten Sulfurylen auf Methylene machte sich nicht geltend: er konnte erhöht werden durch Mittelstellung des Methylens zwischen Sulfuryl und Carbonyl, also in einer Anordnung $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, wie sie in der Sulfon-essigsäure und ihren Estern (Formel XV) vorliegt.

Dieser Ester wurde aus *o*-Nitro-thiophenol und Chlor-essigester und darauf folgender Oxydation des entstandenen *o*-Nitro-thiophenylglykolsäureesters (Formel XIII) mittels Perhydrol hergestellt, wobei in verdünnter Lösung sich der Sulfoxydester (Formel XIV) bildete.



Bei der Reduktion des Esters (XV) mit Schwefelammonium in der Wärme entsteht wider Erwarten das Disulfid (Formel XVI), während in neutraler oder saurer Lösung Ringschluß zum Sulfazon¹⁾ erfolgt.

Nach allen diesen erfolglosen Bemühungen an Nitroderivaten wurde endlich das *o*-Amido-thiophenol, das aus dem Disulfid (XVI) mittels Reduktion von Zinn und Salzsäure leicht zugänglich ist, herausgezogen, was dann auch zum Ziel führte. Mit Formaldehyd kondensiert sich das Amido-thiophenol glatt zum Benzthiazolin (Formel XVII). Dieses nimmt in verdünnter Jodkalium-Lösung unter Jodwasserstoff-Abspaltung ein Atom Jod auf, und dieses Sulfinjodid (Formel XVIII) liefert in guter Ausbeute in Perhydrol-Eisessig das Jodhydrat des Thionylindigos, aus dem mit Alkalien der Thionylindigo (Formel XIX) entsteht.



Experimentelles.

4-Brom-2-nitro-thioanisol (Formel II).

5 g 2-Nitro-thioanisol²⁾ werden in 30 ccm 70-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade am Rückfluß mit einer Lösung von 5 g Brom in 30 ccm Eisessig ca. 1 Stunde lang erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei gelber feiner Nadeln, die, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, rein sind. Der Bromkörper schmilzt bei 130—131°, sintert bei 127° und ändert auch nach dem Umkrystallisieren aus heißem 60-prozentigem Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Äther, Eisessig und in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, Benzol

¹⁾ Claasz, B. 45, 751 [1912].

²⁾ Brand, B. 42, 3463 [1909] gibt den Schmelzpunkt auf 85—87° an. Ich fand ihn bei 58—60°. Um mich von der Reinheit meines Präparates zu überzeugen, habe ich die Substanz analysiert und folgende Werte gefunden:

0.1357 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 8 ccm N (15.7°, 761 mm).

C₇H₇O₂NS. Ber. C 49.70, H 4.14, N 8.28.

Gef. » 50.27, » 4.24, » 8.33.

und Chloroform. Ausbeute ca. 1.5 g. Das Brom ist aromatisch gebunden, denn es läßt sich weder durch Kochen mit Lauge, noch mit Natrium in ätherischer Lösung entfernen.

Die Mutterlauge enthält einen hochschmelzenden, weißen, weder in Lauge, noch in Soda löslichen Körper, der auf Zusatz von Mineralsäuren (Salzbildung) löslich wird. Wahrscheinlich ist er die zur Salzbildung befähigte Sulf-oxyd-verbindung, von deren weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

0.2464 g Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 8.8 ccm N (16.6°, 767 mm). — 0.1420 g Sbst.: 0.1237 g BaSO₄, 0.1040 g AgBr.

C₇H₆O₂NSBr. Ber. C 33.87, H 2.42, N 5.64, S 12.90, Br 32.22.

Gef. » 34.58, » 2.65, » 6.03, » 12.00, » 31.16.

[2-Nitro-phenyl]-methyl-sulfon (Formel III).

10 g 2-Nitro-thioanisol werden in 30 ccm Eisessig warm gelöst und mit 20 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die anfangs braunrote Lösung fast farblos geworden ist und eine lebhaft Sauerstoff-Entwicklung das Ende der Reaktion anzeigt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, worauf sich das Sulfon in weißen, glänzenden, irisierenden Plättchen oder Schuppen abscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ, sie beträgt 12 g. Das Sulfon schmilzt bei 106°, erweicht aber schon bei ca. 100°. Es ist unlöslich in Wasser und in Ligroin, schwer löslich in Äther, löslich auch in Alkohol, Benzol und Eisessig, viel leichter beim Erwärmen, sehr leicht löslich in Chloroform.

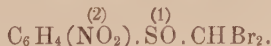
Die Verbindung läßt sich in Eisessiglösung nicht bromieren, auch nicht bei Anwendung eines Brom-Überträgers, wie Eisen oder Jod. Von Kaliumpermanganat wird das Sulfon, auch in der Wärme, nicht angegriffen.

0.2435 g Sbst.: 0.3770 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.2595 g Sbst.: 15.4 ccm N (17.4°, 765 mm).

C₇H₇O₄NS. Ber. C 41.79, H 3.48, N 6.96.

Gef. » 42.23, » 3.69, » 6.92.

[2-Nitro-phenyl]-dibrommethyl-sulfoxyd,



2 g o-Nitrophenyl-thioglykolsäure¹⁾ werden in ca. 10—20 ccm Eisessig warm gelöst und mit einer Lösung von 7 g Brom (9 Atome) in Eisessig 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in ca. 200 ccm Wasser gegossen; es entsteht eine weiße, krystallinische Fällung. Abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, werden 2 g feiner weißer Nadeln

¹⁾ Claasz, B. 45, 749 [1912].

vom Schmp. 141° erhalten. In diesem Falle war das Brom nicht in den Kern getreten, sondern unter gleichzeitiger Oxydation des Schwefels zum Sulfoxyd und Abspaltung von Kohlensäure an die Methylen-Gruppe. In Eisessiglösung läßt sich das Dibromid mit Perhydrol nicht zum Sulfon oxydieren. Es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in siedendem Petroläther, leicht löslich im Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton.

0.1844 g Subst.: 0.1699 g CO_2 , 0.0330 g H_2O . — 0.1874 g Subst.: 6.8 ccm N (17.2° , 767 mm). — 0.1680 g Subst.: 0.1814 g AgBr, 0.1060 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NSBr}_2$. Ber. C 24.48, H 1.45, N 4.08, Br 46.64, S 9.32.
Gef. » 25.13, » 2.00, » 4.25, » 45.94, » 8.66.

[2-Nitro-phenyl]-dibrommethyl-sulfon (Formel IV).

10 g *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure¹⁾ werden in ca. 100 ccm 50-proz. Essigsäure warm gelöst und in eine Lösung von 14–15 g (etwas mehr als 4 Atome) Brom in 60 ccm Eisessig gegossen, dann bis zur Beendigung der Kohlensäure-Abspaltung 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Dibromid fällt allmählich krystallinisch aus und wird nach dem Erkalten abfiltriert. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, werden 7 g weißer, derber Prismen vom Schmp. 138° erhalten.

Das Brom ist sehr fest gebunden, es läßt sich weder durch Kochen mit Kaliumcarbonat noch mit Silberacetatlösung entfernen. Alkoholisches Kali oder Natriumalkoholat wirken sofort ein. Die Substanz geht mit tiefbrauner Farbe in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung einer Azoverbindung.

0.2418 g Subst.: 0.2078 g CO_2 , 0.0353 g H_2O . — 0.3241 g Subst.: 11 ccm N (19° , 765 mm). — 0.2954 g Subst.: 0.3060 g AgBr, 0.1900 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{NSBr}_2$. Ber. C 23.40, H 1.39, N 3.89, Br 44.56, S 8.91.
Gef. » 23.44, » 1.63, » 3.92, » 44.07, » 8.83.

Reduktion des Dibromids (Formel IV) und Oxydation zum *N*-Oxy-sulfo-isatin (Formel VI).

In saurer Lösung (Zinn und Salzsäure) wird das Nitro-dibromid zum Amido-dibromid reduziert. Reduktion mit alkoholischem Kali führt zu einer halogenfreien, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslichen Verbindung. Reduziert man mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht gleichfalls eine tiefbraune Färbung, die aber nach dem Ansäuern mit Essigsäure, also bei weiterer Reduktion in neutraler (bzw. essigsaurer) Lösung, sich zu grüngelb aufhellt.

¹⁾ Claasz, B. 45, 750 [1912].

18 g Dibromid (1 Mol) werden in Alkohol warm gelöst und mit 15 g Zinkstaub (4 Mol) und 16 g Natriumhydroxyd (8 Mol) digeriert. Es entsteht eine tiefbraune Lösung. Nach ca. 2 Stunden wird mit Eisessig übersättigt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis lebhaft Wasserstoff-Entwicklung einsetzt. Dann wird nach dem Erkalten das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und warm abfiltriert. Man erhält so eine rotgelb fluoreszierende Lösung, die sich an der Luft, besonders auf Salzsäure-Zusatz, leicht oxydiert und sich mit einem braunblauschillernden Häutchen überzieht; bei längerem Stehen scheiden sich braune Flocken ab.

Die Lösung, die offenbar einen Hydroxylamin-sulfonalkohol der Formel V enthält, reduziert in der Wärme stark Fehlingsche Lösung.

In dieser Lösung erzeugen Quecksilbersalze (Chlorid oder Acetat) eine weißlich-gelbe Fällung, die beim Erwärmen braun wird.

Quecksilberoxyd verursacht sofort eine braune Fällung. Diese Fällung entsteht auch durch Jod-Jodkalium-Lösung. Wird das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung fortgenommen, so ist die Lösung fast farblos, und es hat sich ein brauner Niederschlag gebildet. Abfiltriert und mit Wasser gewaschen, erwies sich der Körper halogenfrei. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 190—192°. Er ist in Lauge, nicht in Soda löslich. Die Oxydation des Hydroxylamins hatte zum Ringschluß geführt, womit der hohe Schmelzpunkt im Einklange steht. Der aus der Analyse sich berechnende Sauerstoffgehalt läßt die Verbindung nur als *N*-Oxy-sulfo-isatin der Formel VI deuten.

0.1793 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.2690 g Sbst.: 15.6 ccm N (17.4°, 770 mm).

C₇H₅O₄NS. Ber. C 42.21, H 2.51, N 7.03.

Gef. » 41.32, » 3.34, » 6.82.

Reduktion des [Nitro-phenyl]-methyl-sulfons (Formel III) zum [Hydroxylamino-phenyl]-methyl-sulfon (Formel VII), zum [Amido-phenyl]-methyl-sulfon (Formel VIII) und zum [Azoxy-phenyl]-methyl-sulfon (Formel IX).

Die Reduktion des Nitro-sulfons verläuft, je nach den Reaktionsbedingungen, verschieden. Reduziert man in saurer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich ausschließlich die Amido-Verbindung. Reduziert man mit Zinkstaub und starker (90-prozentiger) Essigsäure, so erhält man in der Hauptsache die Azoxy-Verbindung neben wenig Hydroxylamin-Verbindung, mit schwacher (40-prozentiger) Essigsäure und bei mittlerer Temperatur dagegen fast ausschließlich das Hydroxylamin-Derivat. Dieses erleidet beim Erwärmen für sich oder in Eisessiglösung Autoreduktion zum Amin und Autooxydation zur Azoxy-Verbindung.

I. Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden mit 18 g Zinn (3 Atome) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird mit starker Lauge übersättigt.

Nach zweitägigem Stehen ist das Amido-sulfon zum größten Teil auskrystallisiert. Abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, derbe, weiße Prismen, die bei 80° sintern, bei 85° anfangen zu schmelzen und bei 90—92° völlig geschmolzen sind.

II. Reduktion mit Zinkstaub und 90-prozentiger Essigsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden in 60—70 ccm 90-prozentiger Essigsäure warm gelöst und in kleinen Portionen mit 10 g Zinkstaub (3 Atome) versetzt. Zuletzt wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Die Azoxy-Verbindung scheidet sich alsbald krystallinisch aus und wird abfiltriert. Aus kochendem Wein-geist umkrystallisiert, gelbe, quadratische Blättchen vom Schmp. 222°.

0.2112 g Sbst.: 0.3702 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.2111 g Sbst.: 14.8 ccm N (19.6°, 751 mm).

C₁₄H₁₄O₅N₂S₂. Ber. C 47.46, H 4.00, N 7.91.

Gef. » 47.81, » 4.39, » 7.92.

Die wäßrige Lösung (Filtrat) wird ausgeäthert; der Ätherrückstand bildet ein gelbbraunes dickes Öl (ca. 1 g), das Silberlösung und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Es ist die Hydroxylamin-Verbindung.

III. Reduktion mit Zinkstaub und 40-prozentiger Essigsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden in 150 ccm 40-prozentiger Essigsäure gelöst und nach und nach mit 10 g Zinkstaub (3 Atome) unter Kühlung versetzt. Zum Schluß wird gelinde erwärmt. Auf Zusatz von 300—400 ccm Wasser trübt sich die Lösung, und es fällt alsbald ein Öl aus. Ausgeäthert beträgt der Ätherrückstand 8.5 g eines dicken, gelbbraunen Öls (s. oben). Wird dieses Öl entweder für sich oder in Eisessiglösung auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, so erstarrt das Ganze zu einer krümeligen Masse, die mit Äther gewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisiert die Azoxy-Verbindung vom Schmp. 222° alsbald aus; die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und eingedunstet. Aus ihr krystallisiert in weißen Prismen die bei 85—92° schmelzende Amido-Verbindung aus. Die Base bildet mit Salzsäure ein leicht dissoziierendes Chlorhydrat, gibt keine Chlorkalk-Reaktion, wird durch Permanganat oxydiert und gibt diazotiert mit β -Naphthol einen roten Farbstoff. Mit Bromwasser addiert sich leicht Brom; diese Brom-Verbindung schmilzt unter spontaner Zersetzung.

Dithioglykol-di-[o-nitro-phenyl]-äther (Formel X).

(Nitro-phenylsulfuran.)

60 g Di-[o-nitrophenyl]-disulfid (Formel XVI)¹⁾ (1 Mol.) werden mit 200 ccm Alkohol am Rückfluß auf dem Wasserbad zum Sieden

¹⁾ J. pr. [2] 66, 551 [1902].

erhitzt und nach und nach mit einer konzentrierten Lösung von 24 g Natriumsulfid und 16 g Ätznatron versetzt, bis alles gelöst ist. Diese braunrote Lösung wird mit 1 l Wasser verdünnt, kurze Zeit erwärmt, dann kalt filtriert.

Das klare Filtrat wird mit 40 g Äthylenbromid (1 Mol.) eine Stunde am Rückfluß erwärmt. Das Sulfuran scheidet sich bald in gelben Krystallen aus, die abgenutscht und aus siedendem Pyridin umkrystallisiert, sich in gelbe Stäbchen vom Schmp. 206—208° verwandeln. Ausbeute 20 g. Das Sulfuran ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin und Nitrobenzol, auch in der Wärme unlöslich.

0.1947 g Sbst.: 0.3569 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 14.2 ccm N (17.6°, 763 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂S₂. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 50.00, » 3.60, » 8.34.

Di-[*o*-nitro-phenylsulfonyl]-äthan (Formel XI).

8 g Nitrophenyl-sulfuran (Formel X), fein zerrieben, werden, in 40 ccm Eisessig suspendiert, mit 20 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sehr bald lebhaftere Reaktion ein, wobei der Eisessig ins Sieden gerät und das Sulfuran gelöst wird. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, und es scheidet sich das Sulfon zum Teil in weißen, glänzenden Krystallen ab. Mit Wasser verdünnt, wird die Fällung (7 g) abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Sulfon ist ebenso wie das Sulfid in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich sehr schwer in siedendem Eisessig, etwas leichter in siedendem Nitrobenzol, leicht in Pyridin.

Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet es feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 258°. Gegen Oxydationsmittel, Chromsäure und Eisessig oder Chromsäuregemisch ist die Substanz äußerst beständig, sie wird davon nicht angegriffen.

Reduktion mit Schwefelammonium in der Wärme liefert das Dinitrodisulfid (Formel XVI).

0.1865 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 10 ccm N (17.9°, 763 mm).

C₁₄H₁₂O₈N₂S₂. Ber. C 42.00, H 3.00, N 7.00.

Gef. » 42.22, » 3.38, » 7.07.

Di-[*o*-amido-phenylsulfonyl]-äthan (Formel XII).

2 g Dinitrosulfon (Formel XI) werden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt, nach und nach mit 2 g Zinkstaub versetzt und solange erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Von ungelöstem Zink warm abfiltriert, wird mit 300 ccm Wasser verdünnt, worauf die Amido-Verbindung in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 155—158° auskrystallisiert. Die Verbindung

ist diazotierbar und liefert, mit β -Naphthol gekuppelt, einen roten Azofarbstoff.

[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäureester (Formel XIII).

30 g Dinitro-diphenyl-disulfid werden in der nämlichen Weise wie beim Sulfuran (S. 1026) beschrieben, in alkoholischer Lösung zum Nitrophenyl-mercaptan-Natrium reduziert. Das rotbraune, klare Filtrat wird mit 25 g Chloressigester unter Erwärmen auf 60° kräftig durchgeschüttelt, bis die Ausscheidung des Thioglykolsäureesters nicht mehr zunimmt. Durch geringen Sodazusatz ist die Reaktionsflüssigkeit alkalisch zu halten. Der Ester wird abfiltriert und aus warmem Eisessig umkrystallisiert. Hellbraune Nadeln vom Schmp. 46—48°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Benzol, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

[2-Nitro-phenyl]-sulfoxyd-essigester (Formel XIV).

Werden 18 g Thioglykolsäureester (Formel XIII) in ca. 30 ccm Eisessig gelöst und mit 15 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad erwärmt, bis die anfangs tiefbraune Lösung hellgelb geworden ist, dann mit Wasser verdünnt, so fällt ein Öl aus, das bald erstarrt und ein Gemisch von Sulfoxyd und Sulfonester ist. Schüttelt man das Produkt kurze Zeit mit Äther, so bleibt der schwerlösliche Sulfonester zurück, der Sulfoxydester geht in Lösung und krystallisiert alsbald in wolligen, haarfeinen Nadeln mit gelblichem Stich vom Schmp. 75—78° aus. In verdünnter Natronlauge geht der Ester mit blutroter Farbe in Lösung, Eisenchlorid färbt hellgelb.

0.1939 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1756 g Sbst.: 8 ccm N (17.1°, 770 mm).

C₁₀H₁₁O₅NS. Ber. C 46.68, H 4.27, N 5.45.

Gef. » 46.59, » 4.43, » 5.36.

[2-Nitro-phenyl]-sulfon-essigester (Formel XV).

Wird der Thioglykolsäureester in siedendem Eisessig mit viel überschüssigem Perhydrol behandelt, so daß die Lösung farblos wird, dann mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, so krystallisiert der Sulfonester nach einiger Zeit in derben, harten, farblosen Prismen vom Schmp. 55—57° aus. Er ist sehr schwer, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In wäßriger Natronlauge entsteht eine gelbe Färbung, Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Versuche, eine Isonitrosoverbindung herzustellen, mißlungen. Gasförmige salpetrige Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) wirkte in alkoholischer Lösung auf den Ester nicht ein.

Als in Eisessiglösung mit 2 Mol. Natriumnitrit (in konz. Lösung) versetzt, dann gelinde erwärmt wurde, trat Spaltung ein, und es resultierte zum größten

Teil *o*-nitrophenyl-sulfinsaures Natrium. Gelbe Blättchen vom Schmp. 123°¹⁾.

Reduktion des [2-Nitro-phenyl]-sulfonessigesters
mit Schwefelammonium.

15 g 2-Nitrophenyl-sulfoessigester werden in 100 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt, dann zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf bei 80° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Farbe wird dunkelbraun. Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus, der, nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung des beigemischten Schwefels) aus heißem Eisessig umkrystallisiert, sich als das Disulfid (Formel XVI) erwies. Die Nitrogruppe war also hier nicht verändert, vielmehr war, analog der Ketonspaltung im Acetessigester in ammoniakalischer Lösung Sulfonspaltung eingetreten, was zu sulfinsaurem Ammonium führen mußte, das dann zum Mercaptan reduziert ist und durch Selbstoxydation das Disulfid geliefert hat. Der Körper schmolz bei 195°²⁾. Zur Bestätigung wurde er analysiert.

0.1467 g Sbst.: 0.2527 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 12.7 ccm N (26.2°, 781 mm).

C₁₂H₈N₂S₄. Ber. C 46.78, H 2.59, N 9.00.

Gef. » 46.98, » 2.96, » 9.10.

2. *o*-Amido-thiophenol³⁾, C₆H₄(NH₂).SH.⁽¹⁾

30 g Di-[*o*-nitro-phenyl]-disulfid⁴⁾ werden mit 200 g 50-prozentiger Essigsäure, 200 g konzentrierter Salzsäure und 85 g Zinn in

¹⁾ Claasz, A. **380**, 303 [1911].

²⁾ J. pr. [2] **66**, 551 [1902].

³⁾ Das *o*-Amido-thiophenol wurde zuerst von A. W. Hofmann, B. **20**, 2259 [1887], aus einem Bis-benzthiazol, C₆H₄- $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix}$ -C.C- $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$ -C₆H₄, durch die Kalischmelze erhalten, wobei Spaltung in Oxalsäure und in Amido-thiophenolkalium erfolgt. Die Operation ist umständlich, liefert nicht befriedigende Ausbeuten, zumal die Herstellung obigen Thiazols, aus Acetanilid und Schwefel, nur zu geringen Ausbeuten führt. Später wurde von Jacobson, A. **277**, 219 [1894], ein anderes Verfahren aufgefunden, welches auf der Aufspaltung des Phenyl-benzthiazols, C₆H₄- $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix}$ -C.C₆H₅, mittels alkoholischem Kali im Rohr bei 200° beruht. Wenn auch die Ausbeuten befriedigender waren, so lagen in dem Verfahren immer noch erhebliche Schwierigkeiten. Nach dem von mir aufgefundenen und oben beschriebenen Herstellungsverfahren aus Di-[nitro-phenyl]-disulfid läßt sich das Amido-thiophenol in jeder beliebigen Menge gewinnen, auch hat der Weg den Vorzug größerer Billigkeit. Das Verfahren ist am 5. Januar zum Patent angemeldet worden.

⁴⁾ J. pr. [2] **66**, 551 [1902].

einem Rundkolben am Rückfluß auf dem Sandbade erwärmt, bis Reaktion eintritt. Dann entfernt man die Flamme. Das Disulfid geht allmählich in Lösung. Man erwärmt nun weiter, bis alles Zinn gelöst und die Lösung vollkommen klar geworden ist. Das entstandene Zinndoppelsalz ist sehr schwer löslich und scheidet sich auf Wasserzusatz teilweise aus. Man verdünnt deshalb nach und nach mit heißem Wasser, eventuell unter Salzsäure-Zusatz auf ca. 6 l und fällt das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Das wasserklare Filtrat wird unter dem Abzuge auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat als weiße Krystallmasse aus, die, abgenutscht und mit Äther nachgewaschen, vollkommen rein ist. Es schmilzt unter Zersetzung bei 217°, ist in gut verschlossenen Gefäßen haltbar, nimmt aber am Licht eine graue Farbe an.



Von A. W. Hofmann¹⁾ ist das isomere μ -Oxy-benzthiazol der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C.OH}^1)$ durch Verseifung des μ -Chlor-benzothiazols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C.Cl}$ erhalten und als Oxyphenyl-senföl bezeichnet worden. Es lag die Vermutung nahe, durch Einwirkung von Phosgen auf Amidothiophenol zu dem isomeren Körper zu gelangen, was sich auch bestätigte, analog dem Reaktionsverlauf von Phosgen auf Amidophenol, wo nur der Carbonylkörper²⁾ erhalten wurde.

8 g Amido-thiophenol-Chlorhydrat wurden im Scheidetrichter in ca. 100 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit der berechneten Menge Sodalösung durchgeschüttelt. Zu der mit Natriumsulfat getrockneten und filtrierten ätherischen Lösung wurden 25 g einer 20-prozentigen Phosgenlösung in Toluol hinzugegeben. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein. Die abgespaltene Salzsäure fällt $\frac{2}{3}$ des Amido-thiophenols wieder als Chlorhydrat, das abfiltriert wird. Der ölige Ätherrückstand erstarrt alsbald und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 128°, Ausbeute 2.5 g.

Zur Charakterisierung wurde diese Verbindung acetyliert. Ein Acetyl-Derivat des isomeren Körpers ist von Hofmann³⁾ beschrieben

¹⁾ B. 20, 1797 [1887], Schmp. 136°.

²⁾ B. 20, 177 [1887]. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CO.}$

³⁾ B. 13, 10 [1883].

und der Schmelzpunkt auf 60° angegeben, wahrscheinlich ein *O*-Acetyl-derivat. Durch Acetylierung des Carbonylkörpers, Schmp. 128°, entsteht ein *N*-Acetylkörper vom Schmp. 48—50°. Diese Acetylverbindung ist gegen Natronlauge äußerst empfindlich. Schon beim Lösen in der Kälte wird sie verseift zur bei 128° schmelzenden Carbonylverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt sie glasglänzende Blättchen mit intensivem Geruch nach Leim dar, die sich fettartig anfühlen.

0.2423 g Sbst.: 0.4963 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.2072 g Sbst.: 12.6 ccm N (16.9°, 760 mm).

C₉H₇O₂NS. Ber. C 55.95, H 3.62, N 7.25.
Gef. » 55.87, » 3.80, » 7.05.

Dem Körper kommt die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \text{S} \end{array}$ zu.

Benzothiazolin (Formel XVII).

4.8 g Amido-thiophenol-Chlorhydrat (1 Mol.) werden in 100 ccm Wasser im Scheidetrichter gelöst, mit 40—50 ccm Äther überschichtet und mit 2.3 ccm 40-prozentiger Formaldehyd-Lösung kurze Zeit durchgeschüttelt. Die Kondensation erfolgt momentan. Die getrocknete und filtrierte Ätherlösung hinterließ ein gelbes, zähes, dickes Öl, das in Alkohol und Ligroin unlöslich, in Äther schwer, in Chloroform sehr leicht löslich ist, vom Sdp. 270°. In Eisessiglösung mit Perhydrol oxydiert, resultiert ein braunes Pulver, das bei ca. 130—140° unter Zersetzung schmilzt, wahrscheinlich die Thionyl-Verbindung, die aber, wegen der Unfähigkeit zu krystallisieren, zur näheren Identifizierung nicht weiter untersucht wurde.

Benzothiazolin-sulfinjodid (Formel XVIII).

Die oben beschriebene ätherische Benzothiazolin-Lösung (aus 4.8 g Amido-thiophenol) wird in einer 1—2-l-Flasche mit 750 ccm einer 1-prozentigen Jod-Jodkalium-Lösung (2 Atomgew.) und 250 ccm einer konzentrierten Natriumbicarbonat-Lösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, bis die Farbe des Jods fast verschwunden ist. Dann wird durch Einblasen von Luft der Äther entfernt. Das Jodid scheidet sich als brauner, schwerer Niederschlag aus, wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen (es ist in Wasser etwas löslich), auf Ton getrocknet und ist so analysenrein.

0.1710 g Sbst.: 0.1540 g AgJ.

C₇H₆NSJ. Ber. J 48.24. Gef. J 48.53.

Der Verlauf der Reaktion ist Anlagerung von 2 Jod an Schwefel und Abspaltung von Jodwasserstoff unter Doppelbindung zwischen dem Methin-Kohlenstoff und Schwefel.

Zum Nachweise der Bindung des Jods an Schwefel wurde frisch gefälltes, sorgfältig ausgewaschenes, feuchtes Silberoxyd mit einem Überschuß an Sulfinjodid gelinde erwärmt und filtriert. Das Filtrat reagiert stark alkalisch. (Salzsäure erzeugte keine Trübung, folglich war es silberfrei.) Es mußte also

das Sulfoniumhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S.OH} \end{array} \text{CH}$ entstanden sein. Erwärmt man aber

die Mischung längere Zeit, so reagiert das Filtrat sauer, was auf eine Um-

lagerung in ein Phenol, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH.OH}$

deutet, ein Vorgang, der von Smiles¹⁾ am Diphenylamin-sulfoxyd beobachtet worden ist.

Thionylindigo (Formel XIX).

Das Sulfinjodid wird in wenig Eisessig gelöst und mit einem Überschuß an Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit entweichen Joddämpfe unter Abscheidung einer sich aufblähenden zähen Masse, die alsbald zu einem dunkelgefärbten Pulver zerfällt. Man erwärmt noch einige Zeit, verdünnt dann mit Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Das Filtrat hat eine grünblaue Farbe. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen fein zerrieben, dann mit Nitrobenzol mazeriert, wieder abfiltriert und mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen. Man erhält so das Jodhydrat des Thionylindigos in fast analysenreiner Form. Ausbeute, auf Amidothiophenol bezogen, 65% der Theorie.

0.1164 g Sbst.: 0.1651 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . — 0.1311 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 775 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1720 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, HJ. Ber. C 38.88, H 2.56, N 6.48, S 14.81.

Gef. » 38.68, » 3.26, » 6.71, » 15.15.

Aus dem Jodhydrat entsteht durch Alkalien der Thionylindigo, ein tief dunkelblau gefärbtes Pulver von dem Aussehen des gewöhnlichen Indigos. In alkalischer Suspension wird er sowohl durch Hydrosulfit als auch durch Traubenzucker zu einer braungefärbten Küpe reduziert, aus welcher er an der Luft nicht, wohl aber durch verdünntes Wasserstoffsulfoxyd sich leicht zum Farbstoff oxydiert. Er zeigt zur Faser nur eine ganz geringe, kaum merkbare Affinität.

¹⁾ Soc. 95, 1253 [1909]; C. 1909, II, 1325; Soc. 97, 1554 [1910]; C. 1910, II, 1482.

135. Th. Curtius und August Bockmühl: Azidomethylurethan aus Azido-essigsäure¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Folgende Angaben bilden die Ergänzung der Untersuchungen von Th. Curtius, August Darapsky und August Bockmühl²⁾ über das Hydrazid und Azid der Azido-essigsäure. Ersteres wird am besten als Aceton-Verbindung, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, isoliert.

Die Darstellung der Kondensationsprodukte aus Aceton und Hydraziden ist in solchen Fällen empfehlenswert, in welchen sirupöse, nicht krystallisierende Hydrazide erhalten werden, welche sich beim völligen Verjagen des überschüssigen Hydrazinhydrats im Exsiccator erfahrungsgemäß unter Gasentwicklung allmählich zersetzen. Man erhält gut charakterisierte, feste, beim Aufbewahren haltbare Körper, aus welchen sich die Chlorhydrate der Hydrazide und daraus die Azide, wie auch andere Derivate deswegen leicht gewinnen lassen, weil der Aceton-Rest überaus leicht verdrängt wird.

Zur Darstellung der Aceton-Verbindung läßt man das sirupöse Hydrazid nur so lange im Vakuum stehen, bis die ersten Anzeichen einer freiwilligen Zersetzung sich bemerkbar machen und versetzt dann mit Aceton; noch vorhandenes Hydrazinhydrat wird dabei in das flüssige Bis-[dimethyl-azimethylen]³⁾ (Dimethylketazin) verwandelt, das in Aceton, Alkohol und Äther leicht löslich ist und darum durch Waschen unschwer entfernt werden kann.

Aceton-[azidoacet-hydrazid], $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$.

Das aus 129 g Azidoessigester, der nach den Angaben von Forster und Fierz⁴⁾ aus Chloressigester und Natriumazid gewonnen war, und 75 g Hydrazinhydrat erhaltene sirupöse Azidoacet-hydrazid wurde mit 500 ccm reinem Aceton allmählich versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark. Beim Abkühlen schied sich aus der anfangs klaren Lösung Aceton-azidoacet-hydrazid in weißen Blättern ab. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Das Filtrat lieferte bei längerem Stehen in der Kälte eine weitere, reich-

¹⁾ Vgl. August Bockmühl, »Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester und Diazoacetamid«. Inaug.-Diss., Heidelberg 1909. Druck von Rößler & Herbert.

²⁾ B. 41, 344 [1908].

³⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 164 [1891].

⁴⁾ Soc. 93, 79 [1908].

liche Menge der gleichen Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 82 g. Durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Aceton wurden feine, weiße Nadelchen erhalten vom Schmp. 114°. Ausbeute an reiner Substanz 71 g, entsprechend 46 %.

0.1315 g Sbst.: 0.1878 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.2150 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 39.7 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1042 g Sbst.: 41.7 ccm N (20°, 756 mm).

C₅H₉ON₅ (155). Ber. C 38.71, H 5.81, N 45.16.

Gef. » 38.95, 38.53, » 6.04, 5.92, » 45.21, 45.30.

Bildet bei langsamem Verdunsten der Lösung in Aceton prachtvolle, fingerlange Prismen. Diese fühlen sich fettig an und lösen sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Äther und Wasser, von welch letzterem sie nur schwierig benetzt werden. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Benzaldehyd das bereits früher beschriebene Benzal-[azidoacet-hydrazid]¹⁾ vom Schmp. 149° aus.

p-Methylbenzal-[azidoacet-hydrazid],
N₃.CH₂.CO.NH.N:CH.C₆H₄.CH₃.

Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung obiger Aceton-Verbindung mit *p*-Toluylaldehyd als leichte, flockige Masse aus und krystallisiert aus Alkohol in weichen, filzigen, weißen Nadeln. Schmp. 157°.

0.1195 g Sbst.: 35.9 ccm N (29°, 753 mm).

C₁₀H₁₁ON₅ (217). Ber. N 32.26. Gef. N 32.30.

Leicht löslich in Äther und Benzol, sowie in warmem Alkohol.

Acetophenon-[azidoacet-hydrazid], N₃.CH₂.CO.NH.N:C(CH₃).C₆H₅.

Eine Mischung des sirupösen Azidoacet-hydrazids mit dem gleichen Volumen Acetophenon wird kurze Zeit gelinde erwärmt, die erstarrte Schmelze auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 162°.

0.0894 g Sbst.: 25.6 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₀H₁₁ON₅ (217). Ber. N 32.26. Gef. N 32.35.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther und Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen in der Flamme.

Benzoyl-[azidoacet-hydrazid], N₃.CH₂.CO.NH.NH.CO.C₆H₅.

Fällt aus der Lösung der Aceton-Verbindung in Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat beim Schütteln mit Benzoylchlorid allmählich als weißer, flockiger Niederschlag aus. Das Rohprodukt wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, feine, filzige Nadeln vom Schmp. 145°.

0.0934 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 763 mm).

C₉H₉O₂N₅ (219). Ber. N 31.96. Gef. N 32.07.

Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

¹⁾ B. 41, 350 [1908].

Azidoacet-hydrazid-Chlorhydrat, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2, HCl$.

Dieses Salz wurde früher durch Spaltung des Benzal-azidoacet-hydrazids mit kalter, konzentrierter Salzsäure (dargestellt¹⁾); dasselbe wird einfacher aus der Acetonverbindung folgendermaßen gewonnen:

Aceton-azidoacet-hydrazid wird mit soviel reinem Aceton versetzt, bis bei gelindem Erwärmen Lösung erfolgt, und das gleiche Volumen gewöhnlichen Äthers hinzugefügt. Eine etwa entstehende Trübung wird abfiltriert und in die klare Lösung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich zunächst milchig, nach einiger Zeit scheidet sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes ein schwach gelblicher, schwer beweglicher Sirup ab. Nach viertelstündigem Stehen in Eis hat sich die Emulsion völlig festgesetzt und die Lösung geklärt. Der Sirup erstarrt meist noch unter dem Äther zu einer weißen, strahlig-krystallinischen Masse. Anderenfalls gießt man die darüberstehende Aceton-Äther-Lösung ab und spült zur Entfernung noch anhaftender Salzsäure mehrmals mit wenig absolutem Äther nach, wodurch der Sirup zum Erstarren gebracht wird. Das so bereitete, äußerst hygroskopische Salz enthält meist noch etwas unveränderte Aceton-Verbindung, die beim Aufnehmen mit wenig Wasser ungelöst bleibt.

Zur völligen Reinigung wird das Salz mit der zwanzigfachen Menge absolutem Äther überschichtet, ganz fein zerrieben, wobei noch vorhandene Aceton-Verbindung in Lösung geht, und der Äther einige Male erneuert. Nach dieser Behandlung war das Salz wenig in kaltem Wasser völlig löslich und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen

0.2877 g Sbst.: 0.2576 g AgCl.

$C_2H_5ON_3Cl$ (151.5). Ber. Cl 23.43. Gef. Cl 22.24.

Azido-essigsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Wurde von Forster und Fierz²⁾, sowie von Curtius, Darapsky und Bockmühl³⁾ aus ihrem Äthylester durch Verseifung mit Alkalien gewonnen; wir erhielten dieselbe ferner aus Benzal-azidoessigsäure-hydrazid durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure.

10 g Benzal-azidoessigsäure-hydrazid wurden mit 70 cem verdünnter Schwefelsäure erhitzt und der gebildete Benzaldehyd im Wasserdampfstrom abdestilliert. Beim Erkalten der sauren Lösung fiel Hydrazinsulfat aus; dieses wurde abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des gelösten Hydrazins und etwa noch ungespaltenen Azidoacet-hydrazids mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Nach erneutem Filtrieren wurde der überschüssige Benzaldehyd mit Äther ausgezogen, die Schwefelsäure heiß mit Barytwasser gefällt und der im Überschuß zugesetzte Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat, das nur noch azidoessigsäures Barium enthielt, wurde eingeeengt und in der Siedehitze mit der eben erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt.

¹⁾ B. 41, 353 [1908]. ²⁾ Soc. 93, 76 [1908]. ³⁾ B. 41, 355 [1908].

Beim Eindunsten des Filtrats vom Bariumsulfat im Vakuum blieb die Azidoessigsäure als klare Flüssigkeit zurück.

Azidoessigsäure ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sdp. 116° bei 12 mm. Die so erhaltene farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrte im Kältegemisch zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die schon bei Zimmertemperatur wieder schmolz; Forster und Fierz¹⁾ fanden den Schmelzpunkt bei ungefähr 16° . Die Säure zeigt einen scharfen, etwas an Buttersäure erinnernden Geruch.

Azidoessigsäures Diammonium, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot N_2 H_5$, hinterbleibt beim Eindunsten der Azidoessigsäure mit Hydrazinhydrat im Vakuum über Schwefelsäure als kompakte, sich fettig anfühlende Masse von strahlig-krySTALLINISCHER Struktur. Aus heißem Alkohol erhält man prachtvolle, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 111° .

0.0718 g SbSt.: 31.15 ccm N (8.5° , 768 mm).

$C_2 H_7 O_2 N_5$ (133). Ber. N 52.63. Gef. N 52.63.

Azidomethyl-urethan, $N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.

Eine gut mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung von Azidoessigsäure-azid²⁾ wird am nicht laufenden Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdampfen des Äthers setzt eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, während zugleich geringe Mengen Stickstoffwasserstoff entweichen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung im Vakuum hinterbleibt das Urethan als gelbliches, leicht bewegliches, in Wasser unlösliches Öl von kaum wahrnehmbarem, nicht unangenehmem Geruch und schwach saurer Reaktion. Es hat die stark explosiven Eigenschaften des Azids völlig verloren und brennt an der Flamme ruhig ab. Da sich das Urethan beim Destillieren unter Gasentwicklung zersetzt, wurde das Rohprodukt nach zweitägigem Trocknen im Vakuum zur Analyse verwandt; Proben verschiedener Darstellung zeigten trotzdem recht genau den erwarteten Stickstoffgehalt.

0.1358 g SbSt.: 46 ccm N (15° , 749 mm). — 0.1642 g SbSt.: 55.8 ccm N (16° , 752 mm). — 0.1236 g SbSt.: 41.8 ccm N (18° , 758 mm).

$C_4 H_8 O_2 N_4$ (144). Ber. N 38.88. Gef. N 38.92, 39.01, 38.75.

Überschichtet man Azidomethyl-urethan mit Wasser, fügt zuerst etwas Ammoniak und dann Silbernitratlösung hinzu, so entsteht sofort ein dicker, weißer Niederschlag von explosivem Stickstoffsilber.

¹⁾ Soc. **93**, 76 [1908].

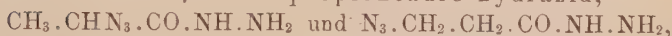
²⁾ B. **41**, 354 [1908].

136. Th. Curtius und Hans Franzen: Über das Hydrazid und Azid der α - und β -Azido-propionsäure¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

α - und β -Azidopropionsäure-hydrazid,



erhält man als dicke, farblose, nicht krystallisierende Sirupe, wenn man α - und β -Azidopropionsäure-ester²⁾ mit Hydrazinhydrat eindunstet. Bei der Einwirkung des Hydrates unterscheiden sich die α - und die β -Verbindung insofern, als der α -Azidopropionsäure-äthylester unter heftiger Wärmeentwicklung reagiert, während der β -Ester mit dem Hydrat erhitzt werden muß. Da die sirupösen Hydrazide sich bei längerem Stehen im Exsiccator zu zersetzen beginnen, indem langsam anhaltende Gasentwicklung auftritt, wurden sie in Form ihrer beständigeren Aceton-Verbindungen,



nach dem Verfahren von Curtius und Bockmühl³⁾ isoliert.

Durch Behandeln der Aceton-Verbindungen mit Benzaldehyd wurden die beiden Benzal-Verbindungen,



dargestellt.

Die beiden Chlorhydrate der Azidopropionsäure-hydrazide, $\text{CH}_3.\text{CHN}_3.\text{CO.NH.NH}_2.\text{HCl}$ und $\text{N}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO.NH.NH}_2.\text{HCl}$, werden durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Aceton-Verbindungen erhalten. Beide scheiden sich anfangs milchig aus, erstarren dann aber und zwar die α -Verbindung zu farblosen, luftbeständigen Krystallen, die β -Verbindung zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist. Aus den Chlorhydraten können obige Benzal-Verbindungen ebenfalls leicht durch Schütteln mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung erhalten werden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen aus den Chlorhydraten der beiden Azidopropionsäure-hydrazide die Azide der

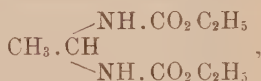
¹⁾ Vergl. Hans Franzen, »Über die Hydrazide und Azide der α - und β -Azidopropionsäure«. Inaug.-Diss., Heidelberg 1912. Druck von Kloehe & Silber.

²⁾ Forster und Fierz, Soc. 93, 669 [1908].

³⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung von Curtius und Bockmühl.

Azido-propionsäuren, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ und $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$. Die Azide wurden sofort in ätherischer Lösung mit Alkohol auf die Urethane verarbeitet zu α - und β -Azidoäthyl-urethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Die beiden Azidoäthyl-urethane sind gelbe, bewegliche Öle. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, und haben beide den unangenehmen Geruch und die hochgradig explosiven Eigenschaften der Azide verloren. Während aber das β -Azidoäthyl-urethan haltbar ist, beginnt die α -Verbindung beim Stehen im Vakuumexsiccator nach einiger Zeit unter Gasentwicklung einen krystallinen Niederschlag abzusetzen, der aus Äthyliden-diurethan,



besteht, wie später gezeigt werden wird¹⁾.

α -Azidopropionsäure-hydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

α -Azidopropionsäure-äthylester wurde nach den Angaben von Forster und Fierz²⁾ aus α -Brompropionsäure-äthylester dargestellt. Er erwies sich nach einmaligem Behandeln mit Natriumazid als völlig bromfrei und zeigte die von Forster und Fierz angegebenen Eigenschaften.

0.1558 g Sbst.: 38.75 ccm N (12°, 741.5 mm).

$\text{C}_5 \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N}_3$ (143). Ber. N 29.3. Gef. N 28.7.

Auch aus α -Chlorpropionsäure-äthylester läßt sich der Azidoester darstellen. Man muß aber die Behandlung mit Natriumazid mehrmals durchführen, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird.

100 g α -Chlorpropionsäure-äthylester werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung zu 50 g mit Wasser zu einem dünnen Brei verriebenen Natriumazids gegeben. Dann wird das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt und das Natriumazid durch Zugabe von Wasser bis auf einen geringen Rest zur Lösung gebracht. Nach 20-stündigem Kochen wird mit viel Wasser versetzt, der Ester mit Wasserdampf übergetrieben und im Scheidetrichter getrennt. Eine Chlorprobe durch Erhitzen mit Kalk (Vorsicht!) ergab noch ziemlich viel Chlorsilber. Die Behandlung mit je 45 g Natriumazid wurde noch dreimal wiederholt; dann war der Ester chlorfrei. Nach der letzten Operation wird er aus dem wäßrigen Destillat mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 11 mm Druck gingen bei 59° 40.7 g über.

¹⁾ Siehe die auf S. 1037 folgende Abhandlung von Curtius über die Hydrolyse der Azido-urethane.

²⁾ Soc. 93, 672 [1908].

0.2545 g Sbst.: 56.9 ccm N (15° , 760 mm). — 0.2370 g Sbst.: 60.9 ccm N (15° , 760 mm).

$C_5H_9O_2N_3$ (143). Ber. N 29.3. Gef. N 27.98, 27.89.

Es wurden aus 260 g α -Brompropionsäure-äthylester 176 g und aus 277 g α -Chlorpropionsäure-äthylester 116 g Azido-ester im ganzen dargestellt.

75 g α -Azidopropionsäure-äthylester werden in 27.5 g (ber. 26.2 g) reines Hydrazinhydrat gegeben. Beim andauernden Schütteln entsteht eine homogene Mischung, welche sich bis zum Sieden erhitzt. Die Mischung färbte sich anfangs grüngelb, wurde aber im weiteren Verlauf der Reaktion wieder farblos. Die entstandene wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit wird abgekühlt und zur Entfernung des überschüssigen wäßrig-alkoholischen Hydrazinhydrates in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Nach mehrtägigem Stehen erstarrt die klare, sirupdicke Flüssigkeit auch in einer Kältemischung nicht; beim Verreiben mit Äther erfolgt ebenfalls keine Krystallabscheidung. Da das sirupöse Hydrazid, ohne zu erstarren, sich schon nach wenigen Tagen unter sehr allmählicher Stickstoff-Entwicklung zu zersetzen beginnt, führt man das frisch bereitete Produkt in die haltbare Aceton-Verbindung über.

Aceton- α -azidopropionsäure-hydrazid,
 $CH_3.CHN_3.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Das frisch bereitete sirupöse Hydrazid wird nach zweitägigem Stehen im Exsiccator mit reinem Aceton im Überschuß verrieben. Die Lösung erwärmt sich dabei sehr stark und zeigt den stechenden Geruch nach Dimethylketazin. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingeeengt, wobei allmählich farblose, büschelförmige Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Verreibt man letztere mit dem umgebenden Sirup, so erstarrt alles alsbald zu einer farblosen Krystallmasse, die im Vakuumexsiccator schließlich vollständig trocken wird. Erhalten: 86 g; berechnet auf 75 g angewandten Azidoester: 97 %. Das so erhaltene Produkt ist fast rein.

Zur Reinigung größerer Mengen löst man das Rohprodukt in heißem, absolutem Äther, wobei eventuell dunkel gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben. Bei dem Verdunsten der filtrierten Lösung scheidet sich die Substanz in Gestalt loser, glänzender Blättchen ab, die zur Entfernung von Acetonketazin schließlich noch mit wenig kaltem Äther ausgewaschen werden.

0.3066 g Sbst.: 0.4828 g CO_2 , 0.1883 g H_2O . — 0.1364 g Sbst.: 49.55 ccm N (17.5° , 755 mm).

$C_6H_{11}ON_5$ (169). Ber. C 42.6, H 6.5, N 41.42.

Gef. » 42.95, » 6.87, » 41.69.

Farblose, glänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen, vom Schmp. 70° ; leicht löslich in kaltem Aceton oder Alkohol, weniger leicht in Äther und Wasser; von letzterem werden sie in der Kälte nur wenig benetzt.

Benzal- α -azidopropionsäure-hydrazid,



Entsteht am besten durch Schütteln der verdünnten, wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung mit der berechneten Menge Benzaldehyd. Die farblosen Flocken werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, nochmals mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.2358 g Subst.: 0.4823 g CO_2 , 0.1111 g H_2O . — 0.1469 g Subst.: 40.9 ccm N (10° , 744 mm).

$C_{10}H_{11}ON_5$ (217). Ber. C 55.29, H 5.06, N 32.26.

Gef. » 55.78, » 5.27, » 32.48.

Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 92° . In Alkohol, Benzo und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Äther. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser findet keine Zersetzung statt.

α -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat,



40 g Aceton- α -azidopropionsäure-hydrazid werden in reinem Äther gelöst und von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert. Auf das klare, farblose Filtrat wird unter Umschwenken ein trockner Salzsäurestrom geleitet. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat anfangs milchig aus. Das abgeschiedene Öl erstarrt nach einiger Zeit zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und über Kali getrocknet wird. Erhalten 35.5 g.

0.1727 g Subst.: 63.75 ccm N (10° , 739 mm). — 0.4605 g Subst.: 0.4080 g AgCl.

$C_3H_8ON_5Cl$ (165.5). Ber. N 42.30, Cl 21.45.

Gef. » 42.54, » 21.94.

α -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat bildet glänzende Nadeln, welche bei 107° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol. Aus der alkoholischen Lösung fällt es auf Zusatz von Äther wieder aus. Aus der wäßrigen Lösung entsteht beim Schütteln mit Benzaldehyd das oben beschriebene Benzal- α -azidopropionsäure-hydrazid vom Schmp. 92° . Das Salz ist nur wenig hygroskopisch.

α -Azidopropionsäure-azid, $\text{CH}_3\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$.

Bequemer als aus dem Chlorhydrat des Hydrazids läßt sich das Azid direkt aus der Aceton-Verbindung darstellen.

5 g Aceton- α -azidopropionsäure-hydrazid werden in der berechneten Menge (29.6 ccm) *n*-Salzsäure kalt gelöst. Die Lösung wird mit Äther überschichtet und unter starker Kühlung und Rühren mit der Turbine tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von 3 g (ber. 2.4 g) Natriumnitrit versetzt. Jeder Tropfen bewirkt eine ölige Fällung, die sofort vom Äther aufgenommen wird. Nach Zugabe des Nitrits wird noch 5 Minuten lang gerührt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt, die Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge einmal mit Wasser gewaschen und oberflächlich, da Gasentwicklung eintritt, mit Chlorcalcium getrocknet.

α -Azidopropionsäure-azid hinterbleibt beim schnellen Abdunsten der ätherischen Lösung als gelbes, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch; es ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv. Die ätherische Lösung gibt, mit Anilin versetzt, in der Kälte ohne Gasentwicklung einen farblosen Niederschlag. Eine Analyse des Azids wurde wegen der Explosionsgefahr nicht ausgeführt.

 α -Azidoäthyl-urethan, $\text{CH}_3\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Die oberflächlich getrocknete ätherische Lösung des aus 40 g salzsaurem Hydrazid gewonnenen α -Azidopropionsäure-azids wird mit 400 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der Äther wird dann durch einen nicht laufenden Rückflußkühler langsam auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei setzt Stickstoff-Entwicklung ein, die mit zunehmender Alkohol-Konzentration stärker wird. Ist aller Äther verdampft, so wird noch eine halbe Stunde lang am laufenden Rückflußkühler gekocht, bis kein Gas mehr entweicht. Letzteres gab beim Durchleiten durch Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag von Stickstoffsilber. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vakuum hinterbleibt das α -Azidoäthyl-urethan als ziemlich dunkel gefärbtes, bewegliches Öl. Ausbeute 20 g.

Da das Urethan unter 15 mm Druck gegen 100° nur unter starker Zersetzung siedet, mußte das bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Rohprodukt analysiert werden. Trotzdem ergab der Körper verhältnismäßig recht gute Zahlen.

0.1783 g Sbst.: 0.2469 g CO_2 , 0.0994 g H_2O . — 0.1250 g Sbst.: 38.5 ccm N (17°, 753.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ (158). Ber. C 37.90, H 6.33, N 35.44.

Gef. » 37.77, » 6.24, » 35.28.

Da das rohe α -Azidoäthyl-urethan nach einiger Zeit im Exsiccator unter geringer Gasentwicklung Krystalle abzuscheiden beginnt, wurde versucht, es auf folgende Weise zu reinigen und haltbar zu machen. Es ging in ziemlich wenig warmem Wasser fast vollständig und mit schwach saurer Reaktion in Lösung. Die filtrierte, erkaltete Lösung wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Körper hinterblieb als gelbes, leicht bewegliches Öl, das aber, wie das Roh-urethan, nach einiger Zeit ebenfalls Krystalle abzuscheiden begann. Über dieses Produkt, das Äthyliden-diurethan, wird später berichtet werden¹⁾.

β -Azidopropionsäure-hydrazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

β -Azidopropionsäure-äthylester wurde nach den Angaben von Forster und Fierz²⁾ aus β -Jodpropionsäureester dargestellt. Das Produkt gab nach dem Glühen mit Kalk (Vorsicht!) keine Jod-Reaktion mehr. Sdp. bei 13 mm Druck 75.5°.

Es wurden im ganzen aus 198 g β -Jodpropionsäure-äthylester 61.6 g β -Azidopropionsäure-äthylester gewonnen. Der erhaltene Ester zeigte die von Forster und Fierz angegebenen Eigenschaften.

Beim Fraktionieren des Azidoesters bleiben nicht unbeträchtliche Mengen eines hoch siedenden Öles zurück, das seine Entstehung einer noch nicht aufgeklärten Nebenreaktion verdankt. Beim Kochen des β -Jodpropionesters mit Stickstoffnatrium entweicht nämlich auch Stickstoff, und im Kühler setzt sich Stickstoffammonium, $N_3 \cdot NH_4$, ab.

Eine analoge Erscheinung beobachtet man, wie später gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf Brombernsteinsäureester³⁾, nicht aber bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf α -Brompropionsäureester oder γ -Chlorbuttersäureester⁴⁾.

22 g β -Azidopropionsäure-äthylester werden in 8 g (ber. 7.5 g) reines Hydrazinhydrat gegeben. Das Gemisch erwärmt sich nicht von selbst und läßt sich auch nicht durch Schütteln zur vollständigen Reaktion bringen. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht nach einiger Zeit eine klare, leicht bewegliche Lösung. Dieselbe wird abgekühlt und in einer flachen Schale im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Wie beim α -Hydrazid tritt keine Krystallisation

¹⁾ Siehe die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius über die Hydrolyse der Azido-urethane.

²⁾ Soc. 93, 674 [1908].

³⁾ Vergl. die auf S. 1050 folgende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

⁴⁾ Vergl. die auf S. 1045 folgende Abhandlung von Curtius und Giulini.

ein; es beginnt aber, wie jenes, nach einigen Tagen im Exsiccator unter langsamer Gasentwicklung sich zu zersetzen.

Das frische β -Azidopropionsäure-hydrazid bildet einen wasserhellen, dicken Sirup, der in Alkohol und Wasser leicht löslich ist.

Aceton- β -azidopropionsäure-hydrazid,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$.

Wird wie die α -Verbindung dargestellt und gereinigt. Das Gemisch des Hydrazids mit Aceton erwärmt sich dabei viel schwächer als das der α -Verbindung.

0.1955 g Sbst.: 0.3039 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.1906 g Sbst.: 0.2973 g CO_2 , 0.1260 g H_2O . — 0.1399 g Sbst.: 49.9 ccm N (17.5° , 775.5 mm). — 0.1190 g Sbst.: 42.95 ccm N (19° , 759.5 mm).

$C_6H_{11}ON_5$ (169). Ber. C 42.60, H 6.50, N 41.42.
 Gef. » 42.40, 42.50, » 7.20, 7.40, » 41.08, 41.18.

Farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 73° ; sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, weniger leicht in Äther und kaltem Wasser.

Benzal- β -azidopropionsäure-hydrazid,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

Wird wie die α -Verbindung gewonnen. Farblose, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol, die unter schwacher Bräunung bei 117° schmelzen und in Äther und heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind.

0.1541 g Sbst.: 0.3148 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.2655 g Sbst.: 0.5419 g CO_2 , 0.1197 g H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 30.5 ccm N (13° , 747.5 mm). — 0.1436 g Sbst.: 32.2 ccm N (17° , 747.5 mm).

$C_{10}H_{11}ON_5$ (217). Ber. C 55.29, H 5.06, N 32.26.
 Gef. » 55.7, 55.69, » 5.17, 5.04, » 32.09, 32.20.

β -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Entsteht wie die α -Verbindung. Der ausgeschiedene Sirup erstarrt nach mehrmaligem Behandeln mit absolutem Äther zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist. Erhalten 18 g aus 22 g Aceton-Verbindung.

β -Azidopropionsäure-azid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

Wird am besten aus der Aceton-Verbindung des Hydrazids genau wie das α -Azid bereitet.

β -Azidopropionsäure-azid bildet ebenfalls ein gelbes, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch; es ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv.

β -Azidopropionsäure-anilid fällt als weißer, krystallinischer Körper ohne Gasentwicklung aus, wenn man das Azid mit einer 10-prozentigen ätherischen Anilidlösung kalt versetzt. Das Produkt wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der Körper färbt sich an der Luft rötlich, wird beim Erhitzen dunkel und schmilzt bei 189° . β -Azidopropionsäure-anilid ist in heißem Wasser oder Alkohol leicht löslich und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Äther wieder aus.

β -Azidoäthyl-urethan, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.

Wird wie die α -Verbindung dargestellt. Man erhält ein dunkelgefärbtes Öl, das unter vermindertem Druck nur unter völliger Zersetzung siedet. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Rohprodukt zeigte den erwarteten Stickstoffgehalt sehr genau.

0.2124 g Subst.: 66.3 ccm N (16° , 747 mm).

$C_5 H_{10} O_2 N_4$ (158). Ber. N 35.44. Gef. N 35.61.

Das Rohprodukt (aus 18 g β -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat) wurde in etwa einem halben Liter warmem Wasser fast völlig gelöst, die Flüssigkeit filtriert und kurze Zeit ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet. Hierbei geht kein öliges Produkt über, wie durch Ausäthern des Destillates nachgewiesen wurde. Dagegen fand sich in letzterem eine geringe Menge Stickstoffwasserstoff. Die dunkel gefärbte, klare Flüssigkeit wurde nun abgekühlt, filtriert und viermal ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Öl, das viel leichter beweglich ist als das Rohprodukt. Erhalten 12 g gereinigtes Urethan. Die ausgeätherte wäßrige Lösung lieferte beim Eindunsten im Vakuum nur eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Sirups.

0.2424 g Subst.: 0.3459 g CO_2 , 0.1388 g $H_2 O$. — 0.2759 g Subst.: 85.5 ccm N (12° , 745 mm).

$C_5 H_{10} O_2 N_4$ (158). Ber. C 37.90, H 6.33, N 35.44.

Gef. » 38.92, » 6.40, » 35.87.

β -Azidoäthyl-urethan ist ein schwach gelbes, leichtbewegliches Öl von angenehmem Geruch; die wäßrige Lösung zeigt ganz schwach saure Reaktion. Es hat die stark explosiven Eigenschaften des Azids verloren. Der Körper ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In warmem Wasser und Äther ist er leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser. Im Gegensatz zu der α -Verbindung zeigt das β -Azidoäthyl-urethan auch bei langem Aufbewahren keine Veränderung.

γ -Azidobuttersäure-hydrazid-Chlorhydrat, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, HCl , wird wie die Chlorhydrate des α - und β -Azidopropionsäure-hydrazids¹⁾ dargestellt. Das sirupöse Salz liefert mit Natriumnitrit in üblicher Weise γ -Azidobuttersäure-azid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, als hellgelbes Öl von stark explosiven Eigenschaften. Alkohol wirkt auf die getrocknete ätherische Azidlösung oft schon spontan unter Stickstoff-Entwicklung ein; minimale Mengen von Kupfervitriol, die in dem zur Zersetzung verwandten absoluten Alkohol enthalten waren, scheinen die Abspaltung von Stickstoff zu begünstigen. Das so erhaltene γ -Azidopropylurethan, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$, bildet ein gelbes, ziemlich leicht flüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren nicht verändert.

γ -Azidobuttersäure-äthylester, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2 H_5$.

56 g γ -Chlor-buttersäure-äthylester vom Sdp. 183—184°, der, nach den Angaben von Gabriel²⁾ und Henry³⁾, aus Trimethylen-chlorbromid gewonnen war, wurden in 90 ccm Alkohol gelöst, ein dünner Brei von 28 g Natriumazid und 63 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Löst sich dabei der Bodensatz vollständig, so wird noch etwas Natriumazid hinzugefügt. Nach 16-stündigem Kochen wird die wäßrig-alkoholische Lösung nach dem Erkalten mit mehr Wasser verdünnt, bis sich der Ester als Öl abscheidet und dieses im Scheidetrichter abgehoben. Die wäßrige Lösung wird mehrmals ausgeäthert, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl zu der Hauptmenge hinzugefügt. Da sich das Produkt stets noch als chlorhaltig erweist, wird der Ester von neuem mit derselben Menge Wasser, Alkohol und Natriumazid 16 Std. gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die gesamte Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Erhalten wurden 39 g vom Sdp. 102—104° bei 22 mm. Der Ester erwies sich als chlorfrei.

Nach dieser Methode wurden im gaugen 1050 g γ -Azidobuttersäure-äthylester dargestellt.

γ -Azidobuttersäure-äthylester bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie die entsprechende Chlorverbindung. Der Ester ist mit Alkohol, Äther, Benzol und anderen

¹⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

²⁾ B. 23, 1771 [1890]. ³⁾ C. r. 101, 1160 [1885].

γ-Azidobuttersäureester	Bruttoformel	Mol.-Gew.	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_D^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$	$n_{\text{H}_2}^{17.7}$
$\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{N}_3)\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{O} \cdots \text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)$	157.12	1.0590	1.44030	1.44271	1.44897	1.45403	39.13	39.31	39.79	40.18
Ber. Werte für die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, d. i. $\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{O} \cdots \text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)$ mit den Atomrefractionen von W. A. Roth und F. Eisenlohr (Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 128)								30.323	30.461	30.790	31.070
Differenz: { Gefundene Werte: $(\text{N}_3)\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{O} \cdots \text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)$ minus ber. Werte: $\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{O} \cdots \text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)$ }	Refraktionsäquivalent der Azidogruppe							8.81	8.85	9.00	9.11

Die Molekularrefractionen (M) wurden nach der Formel von Lorentz und Lorenz, $\frac{M^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$, berechnet.

Lösungsmitteln mischbar, in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich. Auf dem Spatel verbrennt er lebhaft ohne Detonation.

0.1042 g Sbst.: 24.8 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1267 g Sbst.: 30.1 ccm N (21°, 762 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (157).

Ber. N 26.75.

Gef. » 27.03, 26.98.

Die spektroskopische Untersuchung der Substanz, welche Hr. Prof. Ebler mit dem großen Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, lieferte das aus nebenstehender Tabelle zu entnehmende Ergebnis.

γ-Azidobuttersäures Natrium, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Na}$. 5 g γ-Azidobuttersäureester werden mit etwas weniger als der berechneten Menge 20-proz. Natronlauge unter gelindem Erwärmen bis zur Lösung geschüttelt. Nach dem Eindunsten wird das Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein weißes, kristallinisches Pulver, das sich gegen 203° bräunt und bei 205° unter Gasentwicklung erweicht.

0.4257 g Sbst.: 0.2010 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$ (151).

Ber. Na 15.23, Gef. Na 15.32.

γ -Azidobuttersaures Kalium wird in gleicher Weise als weiße, gut krystallisierende Verbindung gewonnen. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

γ -Azidobuttersaures Silber, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Ag}$, scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der Alkalisalze auf Zusatz von Silbernitrat als weißer Niederschlag aus.

0.7482 g Sbst.: 0.4538 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$ (236). Ber. Ag 45.74. Gef. Ag 45.65.

γ -Azido-buttersäure, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

5 g γ -Azidobuttersäure-ester werden, wie oben angegeben, in eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes übergeführt und überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. γ -Azidobuttersäure scheidet sich als Öl ab. Die Säure wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp. 135° bei 11 mm. Ausbeute 2.8 g.

γ -Azidobuttersäure bildet bei Zimmertemperatur eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 0° erstarrt, und ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich.

0.1163 g Sbst.: 33.2 ccm N (21° , 759 mm). — 0.0860 g Sbst.: 24.2 ccm N (17° , 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (129). Ber. N 32.56. Gef. N 32.22, 32.41.

Aceton- γ -azidobuttersäure-hydrazid,

$\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

30 g γ -Azidobuttersäure-äthylester wurden mit 15 g Hydrazinhydrat vorsichtig auf freier Flamme erhitzt, bis die Mischung homogen wurde. Die erkaltete dicke Flüssigkeit wurde 24 Stdn. im Exsiccator stehen gelassen. Das hygroskopische, sirupöse Hydrazid wurde alsdann mit Aceton in geringem Überschuß verrieben, wobei sich die Lösung stark erwärmte. Nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde auf einem gekühlten Tonteller abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Bei Sommer-temperatur verflüssigt sich die Verbindung leicht, namentlich wenn das überschüssige Aceton und Wasser nicht vollständig entfernt sind.

Aceton- γ -azidobuttersäure-hydrazid bildet eine weiße, strahlig-krystallinische Masse, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser etwas schwerer löslich ist. Das Rohprodukt schmolz bei $28.5\text{--}29^\circ$; durch Umkrystallisieren aus Äther stieg der Schmelzpunkt auf 32.5° .

0.1974 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.1326 g H_2O . — 0.2106 g Sbst.: 0.3551 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — 0.1343 g Sbst.: 44.6 ccm N (15° , 754 mm). — 0.1252 g Sbst.: 42.7 ccm N (21° , 754 mm).

$C_7H_{13}ON_5$ (183). Ber. C 45.90, H 7.10, N 38.25.
 Gef. » 46.00, 46.09, » 7.51, 7.17, » 38.39, 38.32.

Benzal- γ -azidobuttersäure-hydrazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von 1 g Aceton- γ -azidobuttersäure-hydrazid in 120 ccm Wasser mit 0.53 g Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure als weißer, flockiger Niederschlag ab. Die Substanz kann, in wenig Alkohol gelöst, durch Zusatz von Eisstückchen wieder gefällt werden.

0.1154 g Sbst.: 31.1 ccm N (20° , 754 mm). — 0.1201 g Sbst.: 32.7 ccm N (21° , 754 mm).

$C_{11}H_{13}ON_5$ (231). Ber. N 30.31. Gef. N 30.43, 30.59.

Kleine, permutterglänzende Blättchen vom Schmp. 47° .

α -Oxybenzal- γ -azidobuttersäure-hydrazid wird in analoger Weise aus der Aceton-Verbindung mit Salicylaldehyd in wäßriger Lösung unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen, welche bei 105.5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser.

γ -Azidobuttersäure-hydrazid-Chlorhydrat,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

33 g der Aceton-Verbindung werden in möglichst wenig trockenem Äther gelöst und in die filtrierte Lösung langsam trocknes Salzsäuregas unter Wasserkühlung eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat allmählich als dickes, gelbliches Öl zu Boden setzt. Die ätherische Salzsäure hinterläßt beim Abdunsten noch etwas Öl, das zur Hauptmenge hinzugefügt wird. Das ölige Chlorhydrat wird durch längeres Stehenlassen über Kali im Vakuum von überschüssiger Salzsäure befreit und bildet danach eine gelbliche, gelatinöse Masse. Ausbeute 30 g.

γ -Azidobuttersäure-azid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

30 g obigen Chlorhydrats werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Kühlung eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 15 g Natriumnitrit unter gutem Umschwenken langsam zutropfen gelassen. Die entstehende ölige Trübung wird sofort vom Äther mit gelber Farbe aufgenommen. Um die Bildung des Azids zu vervollständigen, gibt man noch einige Male kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure hinzu. Alsdann wird im Scheidetrichter getrennt, die salzsaure Lösung 8-mal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge zweimal mit wenig Wasser gewaschen und 2 Stdn. unter Kühlung über Chlorcalcium stehen gelassen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt γ -Azidobuttersäure-azid als schwach gelbliches Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Ein Tropfen des Öls, von Filtrierpapier aufgesogen, explodiert über der Flamme.

γ -Azidopropyl-urethan, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Die getrocknete ätherische Lösung des γ -Azidobuttersäure-azids (aus 30 g salzsaurem γ -Azidobuttersäure-hydrazid) wird mit 150 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Am besten läßt man zunächst den Äther durch den Kühler verdampfen und kocht dann zu Ende. Oft beginnt die Stickstoff-Entwicklung schon in der kalten ätherischen Lösung. Die alkoholische Urethanlösung wird abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator 3—4 Tage bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

Das so erhaltene, schwerflüssige, braune Öl wurde zur Reinigung durch Schütteln mit möglichst wenig warmem Wasser fast völlig in Lösung gebracht und die filtrierte Flüssigkeit 4—6-mal mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Auszüge über Natriumsulfat wird der Äther im Exsiccator verdunstet. Der Rückstand gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.1022 g Sbst.: 28.8 ccm N (16° , 756 mm). — 0.1108 g Sbst.: 31.0 ccm N (14° , 754 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (172). Ber. N 32.56. Gef. N 32.52, 32.41.

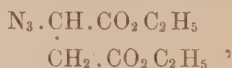
γ -Azidopropyl-urethan bildet ein gelbes, ziemlich leichtflüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren nicht verändert; es siedet auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt.

138. Th. Curtius und Friedrich Hartmann: Über das Hydrazid und Azid der Azido-bernsteinsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf Monobrom-bernsteinsäureester in wäßrig-alkoholischer Lösung, am besten unter Zusatz von etwas Palladium, entsteht Azidobernsteinsäure-diäthylester,



eine wasserhelle Flüssigkeit, welche nur im absoluten Vakuum bei 90 — 92° unzersetzt siedet. Nebenbei verläuft, ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Natriumazid auf β -Jod-propionsäureester, eine zweite, noch nicht aufgeklärte Reaktion unter Stickstoff-Entwicklung und unter Bildung von Stickstoffammonium¹⁾. Infolgedessen bleiben beim Abdestillieren des Azidobernsteinsäureesters nicht unbeträchtliche

¹⁾ Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

Mengen eines Produktes zurück, welches sich beim Erhitzen, selbst im absoluten Vakuum, vollständig zersetzt.

Azidobernsteinsäure-hydrazid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array},$$
 entsteht äußerst leicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Azidoester in farblosen Nadeln vom Schmp. 122°. Es wird durch Kochen mit Wasser sehr leicht unter Abspaltung von Hydrazin zersetzt; man erhält schließlich azidobernsteinsaures Diammonium, dazwischen aber entstehen Verbindungen, in denen noch wenigstens ein Hydrazidrest vorhanden ist, wie sich aus der Bildung eines Benzalproduktes ergibt, welches mit der leicht zu erhaltenden Benzalverbindung obigen Hydrazides nicht identisch ist.

Azidobernsteinsäure-hydrazid zersetzt sich langsam auch beim Aufbewahren; es wurde deshalb in die haltbare, krystallinische Aceton-Verbindung,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array},$$
 übergeführt¹⁾. Aus letzterer lassen sich alle gewünschten Derivate unter hydrolytischer Abspaltung von Aceton leicht bereiten: So die Kondensationsprodukte mit Aldehyden, die Acetyl-Verbindung, das Dichlorhydrat und vor allem Azidobernsteinsäure-azid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{array},$$
 das aus der wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung in Gegenwart von viel überschüssiger, eiskalter Salzsäure auf Zusatz von Natriumnitrit als gelbliches, äußerst explosives Öl ausfällt. Diese sehr gefährlich zu handhabende Substanz wurde durch Einwirkung von Anilinbasen charakterisiert: In kalter, ätherischer Lösung entstehen so das normale Anilid und *p*-Toluidid der Azidobernsteinsäure.

Die getrocknete ätherische Lösung des frisch bereiteten Azids gibt beim Erwärmen mit absolutem Alkohol das Urethan,



welches im rohen Zustand ein dunkles, dickes Öl von wenig explosiven Eigenschaften darstellt. Die Reinigung gelingt, wie bei den Urethanen aus den Aziden der beiden Azidopropionsäuren und der γ -Azidobuttersäure, durch Lösen in warmem Wasser und Extrahieren mit Äther. Das trotzdem noch dunkel gefärbte, aber etwas beweglichere Öl wird beim Aufbewahren unter Abscheidung einer schön krystallisierten Substanz offenbar in ähnlicher Weise zersetzt, wie das α -Azidoäthylurethan aus α -Azidopropionsäure-azid²⁾.

¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Curtius und Bockmühl auf S. 1033.

²⁾ Siehe die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius.

Azidobernsteinsäure-diäthylester, $\begin{array}{c} \text{N}_3\text{.CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Eine Lösung von 100 g Brom-bernsteinsäureester in 50 g Alkohol wird bei Gegenwart von 0.1 g Palladiummohr mit 30 g Natriumazid in 50 ccm heißem Wasser versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach einer Stunde werden 7 g Natriumazid, nach einer weiteren Stunde nochmals 3 g zugegeben und weitere 5 Stunden gekocht. Die erkaltete, homogene, dunkelrote Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Wasser versetzt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und mehrmals mit Äther extrahiert. Die gesammelten Auszüge werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther völlig abgedunstet. Erhalten bis zu 68 g Roh-Azidoester. Letzterer wurde im absolutem Vakuum, in dem von Wohl und Losanitsch¹⁾ beschriebenen Apparat mit Blutkohle und flüssiger Luft. 2-mal fraktioniert. Beim erstmaligen Destillieren tritt deutlich etwas Gasentwicklung auf. Der ganz reine Azidobernsteinsäure-äthylester — erhalten 50 g — siedet bei 0.01 mm zwischen 90° und 92°. Die Substanz erwies sich beim Erhitzen mit Kalk als chlorfrei.

0.1981 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.2399 g Sbst.: 34.25 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1144 g Sbst.: 17.0 ccm N (14°, 753.5 mm). — 0.2893 g Sbst.: 42.9 ccm N (16°, 758 mm).

C₈H₁₃O₄N₃ (215). Ber. C 44.63, H 6.10, N 19.53.
Gef. » 45.68, 46.78, » 6.42, 6.35, » 16.48, 17.26, 17.15.

Bessere Zahlen für den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt konnten trotz der Halogenfreiheit nicht erzielt werden. Erst beim Hydrazid und seinen Derivaten trat der erwartete Stickstoffgehalt in der Analyse zutage.

Bei obiger Reaktion entwickelt sich nebenbei ziemlich reichlich Stickstoff, besonders wenn neue Mengen Natriumazid zugefügt werden. Auch freier Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium läßt sich nachweisen²⁾.

Beim Fraktionieren im Vakuum hinterblieben von 65 g Rohprodukt nach dem Abdestillieren des Azidoesters 15 g eines dicken, dunklen Öles, das sich bei höherem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzte. Beim Destillieren des Produktes mit Wasserdampf geht ebenfalls nichts über. Die dunkelbraune Lösung der Substanz in Weingeist wurde durch Kochen mit Tierkohle tief gelb, aber nicht

¹⁾ B. 38, 4149 [1905].

²⁾ Vergl. die Abhandlung von Curtius und Franzen auf S. 1037.

entfärbt. Beim Kochen mit Barytwasser bildete sich ein schwer lösliches, hellbraunes Bariumsalz.

Azidobernsteinsäure-ester ist eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf dem Spatel lebhaft abbrennt. Er krystallisiert beim Abkühlen in flüssiger Luft, schmilzt aber wieder bei noch tiefer Temperatur. Bei dem Versuche, den Ester mit der berechneten Menge Natronlauge zu verseifen, wurde unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff Fumarsäure erhalten.

10.8 g Azidoester wurden mit einer Lösung von 8 g reinem Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser geschüttelt, bis vollständige Mischung eingetreten war. Die warm gewordene Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten. Das abgepreßte Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Das erhaltene farblose Krystallpulver erwies sich als ein Gemisch von fumarsaurem Natrium und von Stickstoffnatrium; beim Ansäuern der konzentrierten wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich nur Fumarsäure aus.

Die freie Azidobernsteinsäure läßt sich aber wahrscheinlich, analog der β -Azidopropionsäure¹⁾, aus ihrem Hydrazid oder dessen Acetonverbindung durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen.



100 g Azidobernsteinsäure-ester werden in 50 g Alkohol gelöst und unter Eiskühlung 70 g Hydrazinhydrat zugefügt. Unter Erwärmung auf Zimmertemperatur wird die Masse homogen. Das Hydrazid krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus. Die farblose Substanz wird abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Beim Eindunsten der Mutterlauge im Vakuum scheidet sich noch weiteres, gelblich gefärbtes Hydrazid aus. Letzteres wird am besten gleich durch Überführung in die Aceton-Verbindung gereinigt. Zum Umkrystallisieren wird 1 g des zuerst erhaltenen Produkts in 6 ccm kaltem Wasser gelöst, 54 ccm Alkohol zugegeben und anderthalb Tage stehen gelassen. Man erhält so farblose Nadelchen vom Schmp. 122°.

0.1994 g Sbst.: 0.1918 g CO₂, 0.0921 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 46.4 ccm N (17°, 746 mm).

C₄H₉O₂N₇ (187). Ber. C 25.64, H 4.86, N 52.40.

Gef. » 26.23, » 5.16, » 52.20.

Azidobernsteinsäure-hydrazid löst sich leicht in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, wenig in Äther. Es ist äußerst empfindlich

¹⁾ Vergl. die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius.

beim Aufbewahren sowohl trocken wie in Lösung. Die wäßrige Lösung reagiert beim Erwärmen schnell alkalisch und gibt dann beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin neben einer in Äther schwer löslichen Benzal-Verbindung vom Schmp. 231°, welche noch nicht näher untersucht wurde.

Aceton-azidobbernsteinsäure-hydrazid,



68 g Azidobbernsteinsäure-hydrazid werden mit ebensoviel Aceton angerieben. Die zuerst dünnflüssige Mischung erstarrt nach einigen Minuten, wobei lebhaftere Erwärmung eintritt. Die Masse wird unter Zusatz von frischem Aceton zerrieben, abgesaugt und mit kaltem Aceton gut ausgewaschen. Die Prozedur des Anreibens mit Aceton und Absaugens wird noch zweimal wiederholt — die anfangs gelbe Farbe der Aceton-Mutterlauge verschwindet hierbei — und das abgesaugte Produkt mit Aceton und etwas Wasser heiß zur Lösung gebracht und auskrystallisieren gelassen.

Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 182.5°; löslich in warmem Wasser ohne Zersetzung, löslich in heißem Aceton oder Alkohol, wenig löslich in Äther.

0.1063 g Sbst.: 0.1771 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 0.2168 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 32.3 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1100 g Sbst.: 34.8 ccm N (17°, 759.5 mm). — 0.1082 g Sbst.: 34.5 ccm N (18.5°, 763.8 mm).

C₁₀H₁₇O₂N₇ (267). Ber. C 44.91, H 6.41, N 36.7.

Gef. » 45.24, 44.89, » 6.30, 6.61, » 36.72, 36.57, 36.81.

Schon Formaldehyd verdrängt beim Schütteln mit der in Wasser gelösten Aceton-Verbindung das Aceton. Die Formal-Verbindung fällt als fast unlösliches, farbloses Pulver aus. Schmp. 173°.

Benzal-azidobbernsteinsäure-hydrazid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{.CH.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Scheidet sich als ein weißes Pulver vom Schmp. 169° aus der wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd ab.

0.1018 g Sbst.: 0.2253 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 0.2777 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 25.5 ccm N (21°, 760.5 mm).

C₁₈H₁₇O₂N₇ (363). Ber. C 59.50, H 4.7, N 27.0.

Gef. » 60.11, 60.36, » 5.05, 5.30, » 27.2.

Unlöslich in Äther, löslich in heißem Alkohol.

Mit Salicylaldehyd entsteht analog das aus Weingeist in gelblichen Schuppen krystallisierende *o*-Oxybenzal-azidobbernsteinsäure-hydrazid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \end{array}$$
 vom Schmp. 204°.

0.1000 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 756.5 mm). — 0.1004 g Sbst.: 21.9 ccm N (21°, 761.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_7$ (395). Ber. N 24.82. Gef. N 25.02, 25.17.

Löst man 2.6 g Aceton-Verbindung des Hydrazids in 10.0 g Essigsäureanhydrid heiß auf und dunstet im Exsiccator ein, so scheidet sich Tetraacetyl-azidobbernsteinsäure-hydrazid in weißen Flocken aus, die aus alkoholischer Lösung durch Äther wieder ausgefällt werden können. Schmp. 174°.

Azidobbernsteinsäure-hydrazid-Dichlorhydrat,

$$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \end{array}$$

Das Salz fällt aus einer eiskalten konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrazids oder besser der Aceton-Verbindung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure aus. Das schnell abgesaugte und mit Alkohol und Äther ausgewaschene Salz wird sofort in den Vakuumexsiccator gebracht. Es bildet ein farbloses, krystallinisches, äußerst hygroskopisches Pulver vom Schmp. 123°.

0.0390 g Sbst.: 0.0408 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_7\text{Cl}_2$ (260). Ber. Cl 27.22. Gef. Cl 25.87.

Azidobbernsteinsäure-azid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{array}$$

2.6 g Aceton-azidobbernsteinsäure-hydrazid werden in 4 ccm verdünnter Salzsäure (18.5%) gelöst, noch 3 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, die Lösung mit Äther überschichtet, sehr stark gekühlt und nun 1.5 g Natriumnitrit in wenig Wasser langsam zugefügt. Das gelbe, ölige Azid wird leicht vom Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium $\frac{1}{4}$ Stunde getrocknet.

Azidobbernsteinsäure-azid bleibt beim Verdunsten des Äthers als gelbes, stechend riechendes Öl zurück. Es besitzt furchtbar explosive Eigenschaften, schon beim Berühren oder Eintrocknen der Lösungen. Man darf es daher nur in kleinen Mengen auf einmal bereiten.

Azidobbernsteinsäure-anilid,
$$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Die getrocknete ätherische Azidlösung (aus 5.3 g Aceton-Verbindung) wird mit 1.8 g reinem Anilin in Äther versetzt. Man kann keine Gasentwicklung beobachten, dagegen tritt starker Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Beim Abdunsten des Äthers im

Vakuum bleibt das Anilid als gelbliches Pulver zurück, das aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Erhalten 2.6 g. Azidobernsteinsäure-anilid krystallisiert in farblosen Nadelchen vom Schmp. 175°, die in Alkohol leicht, in Äther schwer, in Wasser unlöslich sind.

0.1190 g Sbst.: 0.2735 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 23.1 cem N (17°, 756.5 mm). — 0.1100 g Sbst.: 21.9 cem N (12°, 739 mm).

$\dot{\text{C}}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_5$ (309). Ber. C 62.10, H 4.90, N 22.66.

Gef. » 62.68, » 5.73, » 22.65.

Azidobernsteinsäure-*p*-toluidid, $\begin{array}{c} \text{N}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \end{array}$.

Wird ganz analog wie das Anilid bereitet. Das gelbe Produkt bildet, aus 95-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

0.1262 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1267 g Sbst.: 22.8 cem N (13°, 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5$ (337). Ber. C 64.05, H 5.68, N 20.77.

Gef. » 64.35, » 6.08, » 21.05.

Urethan aus Azidobernsteinsäure-azid (Azidoäthylen-diurethan), $\begin{array}{c} \text{N}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

Die trockne ätherische Azid-Lösung aus 11 g Aceton-Verbindung wird mit absolutem Alkohol versetzt, zunächst am Luftpühler erwärmt, um die Hauptmenge des Äthers zu verjagen, und dann am Rückflußkühler gekocht, bis kein Gas mehr entweicht. Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Exsiccator ein dunkelbraunes Öl. Dasselbe wird in wenig lauwarmem Wasser gelöst und die filtrierte Flüssigkeit fünfmal mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum bleibt das Urethan nunmehr als dunkelgelbes Öl zurück.

0.2825 g Sbst.: 70.1 cem N (17°, 758 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_5$ (245). Ber. N 28.59. Gef. N 28.59.

Azidoäthylen-diurethan zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines krystallinischen Produktes, das noch nicht näher untersucht wurde¹⁾.

¹⁾ Vergl. das analoge Verhalten des α -Azidoäthyl-urethans in der folgenden Abhandlung von Curtius.

139. Th. Curtius: Hydrolytische Spaltungen in den Azido-säuren, Azidosäureaziden und Azido-urethanen (Bildung von Azidoalkyl-amin-Basen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Läßt man hydrolytische Mittel auf organische Azido-Verbindungen einwirken, so wird die Azido-Gruppe entweder als Stickstoffwasserstoff eliminiert, oder sie spaltet ein Molekül Stickstoff ab.

Die zuerst bekannt gewordenen Azido-Körper waren das Diazobenzolimid, $C_6H_5.N_3$, und seine Homologen¹⁾; sie enthalten die einwertige Gruppe $(N_3)'$ gebunden an den Benzolkern. In einer weiteren Klasse von Azido-Körpern, den Säureaziden, $R.CO.N_3$ ²⁾, steht der Azid-Rest in Verbindung mit einem Säureradikal, d. h. mit einem Kohlenstoffatom, an welchem sich daneben noch ein Sauerstoffatom befindet. In den übrigen Azido-Verbindungen, deren Untersuchung der neueren Zeit angehört, ist das Kohlenstoffatom, das die Azido-Gruppe trägt, entweder primärer oder sekundärer oder tertiärer Natur; als erste Vertreter dieser drei Reihen wurden erhalten: Benzyl-azid, $C_6H_5.CH_2.N_3$ ³⁾, Benzhydryl-azid, $(C_6H_5)_2CH.N_3$ ⁴⁾ und Triphenylmethyl-azid, $(C_6H_5)_3C.N_3$ ⁵⁾. Neuestens wurde endlich im Vinyl-azid, $CH_2=CH.N_3$ ⁶⁾, eine Verbindung beschrieben, in der die Azidogruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet.

Eine Hydrolyse unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff wird naturgemäß am leichtesten bei den Säureaziden eintreten, welche den Säurechloriden entsprechen. Dies ist in der Tat immer der Fall, wenn die Angriffe durch genügend dissoziierte Substanzen erfolgen, also durch verdünnte Säuren, oder Alkalien, oder Diammonium- oder Ammoniumlauge. Bedeutend schwerer verseifbar sind die aromatischen Diazoimide, von denen in ähnlicher Weise wie bei den Halogenbenzolen nur solche mit alkoholischem Kali Stickstoffwasserstoff abspalten, welche die *ortho*- oder *para*-Stellung zur Azido- durch die Nitro-Gruppe substituiert enthalten⁷⁾. Überraschender Weise setzen aber auch Azido-Körper mit ali-

¹⁾ Griess, A. **137**, 65 [1866].

²⁾ Curtius, B. **23**, 3024 [1890]; J. pr. [2] **50**, 285 [1894].

³⁾ Curtius, B. **33**, 2562 [1900]; Wohl und Oesterlin, ebenda 2741.

⁴⁾ Darapsky, J. pr. [2] **67**, 121, 165 [1903].

⁵⁾ Wieland, B. **42**, 3026 [1909].

⁶⁾ Forster und Newman, Soc. **97**, 2570 [1910].

⁷⁾ Nölting, Grandmougin und Michel, B. **24**, 2546 [1891]; B. **25**, 3328 [1892].

phatisch gebundener Azido-Gruppe in ausgesprochenem Gegensatz zu den analogen Halogenverbindungen der normalen Verseifung vielfach sehr energischen Widerstand entgegen. Wohl und Oesterlin¹⁾, sowie Curtius und Darapsky²⁾ haben dies zuerst beim Benzylazid beobachtet. Dasselbe ist beim Kochen mit Alkalien vollkommen beständig und liefert auch bei der Zersetzung mit Säuren nur Spuren von Stickstoffwasserstoff. Die Homologen des Benzylazids, das 4-Methylbenzylazid³⁾ und das 2,4-Dimethylbenzylazid⁴⁾, sind gegen Alkalien gleichfalls völlig beständig, werden aber durch Säuren, mit Zunahme der Methylgruppen in steigendem Maße, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff hydrolysiert. Auch Benzhydrylazid⁵⁾ und Triphenylmethylazid⁶⁾ werden von Alkalien wider Erwarten nicht angegriffen.

Behandelt man Säureazide mit nicht dissoziierten Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkohol, so tritt bekanntlich keine Abspaltung von Stickstoffwasserstoff mehr ein, sondern es entweicht ein Molekül Stickstoff aus der Verbindung. Auch Körper vom Typus des Benzylazids und Benzhydrylazids spalten beim Erwärmen mit Mineralsäuren Stickstoff ab. Wenn ein Säureazid Stickstoff verliert, so erleidet es bekanntlich gleichzeitig Umlagerung in das Isocyanat, welches entweder als solches bestehen bleibt — Kochen in indifferentem Medium — oder das Lösungsmittel wie z. B. Alkohol zu Urethan addiert.

Auch Benzylazid wird, wenn es durch Kochen mit stärkeren Säuren Stickstoff abspaltet, schließlich in ganz analoger Weise vollständig umgelagert. Wie aus Benzazid, $C_6H_5.CO.N_3$, Carbanil (Phenylisocyanat), $C_6H_5.N:CO$, so entsteht aus Benzylazid, $C_6H_5.CH_2.N_3$, Methylen-anilin, $C_6H_5.N:CH_2$ ⁷⁾.

Curtius und Darapsky⁸⁾ haben aber gefunden, daß beim Benzylazid außer der zuletzt genannten Reaktion, welche zur Bildung von Methylen-anilin führt, noch zwei weitere Reaktionen verlaufen können.

¹⁾ B. 33, 2741 [1900].

²⁾ B. 33, 2562 [1900]; J. pr. [2] 63, 428 [1901].

³⁾ Curtius und Darapsky, B. 35, 3229 [1902].

⁴⁾ Curtius, J. pr. [2] 85, 147 [1912].

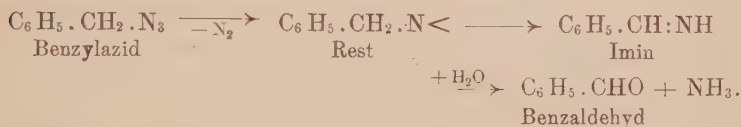
⁵⁾ Darapsky, J. pr. [2] 67, 121, 165 [1903].

⁶⁾ Wieland, B. 42, 3026 [1909].

⁷⁾ Curtius, »Über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms«, Vortrag, gehalten am 19. Mai 1910 in der I. allgemeinen Sitzung der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München; Z. Ang. 24, 2 [1911].

⁸⁾ J. pr. [2] 63, 428 [1901].

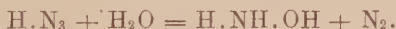
Die eine Reaktion besteht darin, daß in dem unter Austritt von Stickstoff entstandenen Rest ein Wasserstoffatom der Methylengruppe an das gebliebene Stickstoffatom wandert: Es entsteht eine Imino-Verbindung, die spontan hydrolytisch in Aldehyd und Ammoniak zerfällt. So erhält man aus Benzylazid schließlich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser Stickstoff, Benzaldehyd und Ammoniak:



Diese Reaktion, bei welcher nur ein Wasserstoffatom wandert, erfolgt durch einen gelinderen Eingriff als die zuerst erwähnte, bei welcher sich die ganze Phenylgruppe vom Kohlenstoff löst und an den Stickstoff gebt.

Die merkwürdigste Reaktion, welche Curtius und Darapsky bei der Einwirkung von Säuren auf Benzyl-azid, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ und Benzhydryl-azid, $\text{R}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_3$, beobachtet haben, ist die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an den unter Stickstoff-Entwicklung entstandenen Rest des Azids. $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} <$ bzw. $\text{R}_2 > \text{CH} \cdot \text{N} <$: Ohne daß Umlagerung eintritt, entstehen primäre Aminbasen, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ bzw. $\text{R}_2 > \text{CH} \cdot \text{NH}_2$. Diese Addition von Wasserstoff erfolgt ohne jedes Reduktionsmittel. Es muß also ein Molekül Wasser die beiden Atome Wasserstoff zur Reduktion liefern. Wo aber bleibt das Sauerstoffatom?

Auch wenn man Stickstoffwasserstoff mit verdünnter Salzsäure kocht, entstehen Stickstoff und Ammoniak¹⁾. Man hätte erwarten sollen, daß hierbei neben Stickstoff Hydroxylamin gebildet wird:



Dies ist nur einmal, aber nicht beim Stickstoffwasserstoff, sondern bei dessen Phenylester, dem Diazobenzolimid, beobachtet worden. Und zwar ist dies die älteste Beobachtung über die Hydrolyse der Azido-Gruppe, welche Griess²⁾ schon 1886 gemacht hat, daß nämlich Diazobenzolimid beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme in *p*-Amino-phenol und Stickstoff zerfällt. Wie Friedländer³⁾ zuerst gezeigt hat, geht der Bildung des *p*-Amino-phenols die des β -Phenylhydroxylamins vorher, so daß Diazobenzolimid in der Tat zunächst zerfällt nach der Gleichung:



¹⁾ Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 264 [1898].

²⁾ B. 19, 314 [1886].

³⁾ B. 26, 179 [1893]; 27, 192 [1894].

Curtius und Darapsky¹⁾ haben anfangs vermutet, daß, wenn z. B. Benzylamin aus Benzylazid sich bildet, das frei werdende Sauerstoffatom mit dem Stickstoffmolekül zu Stickoxydul sich vereinige. Das entweichende Gas enthält aber, wie in einer Reihe von Versuchen, welche von Aziden zu primären Aminen führten, durch genaue Untersuchung auch neuerdings wieder festgestellt wurde, keine nachweisbaren Spuren von Stickoxydul, auch keinen Sauerstoff²⁾, so daß das frei werdende Sauerstoffatom zweifellos zu einer sekundären Oxydations-Reaktion benutzt wird. Bei den beschriebenen Reaktionen des Benzylazids, welche gleichzeitig nebeneinander her verlaufen, wenn man den Körper mit Mineralsäuren behandelt, könnte z. B. der entstandene Sauerstoff dadurch verschwinden, daß der gebildete Benzaldehyd teilweise zu Benzoesäure oder daß der aus dem Methylen-anilin, $C_6H_5 \cdot N:CH_2$, durch Hydrolyse hervorgehende Formaldehyd zum Teil zu Ameisensäure oxydiert wird³⁾.

Letzteres ist in der Tat der Fall, indem es neuestens bei der Zersetzung des Benzylazids gelang, die Bildung von Ameisensäure nachzuweisen⁴⁾. Auch wurden bereits früher in dem bei der Hydrolyse der Benzylazide durch Säuren erhaltenen Stickstoff, in welchem

¹⁾ J. pr. [2] **63**, 430 [1901]; B. **35**, 3230 [1902].

²⁾ Curtius, J. pr. [2] **85**, 42, 148 [1912].

³⁾ Vgl. dazu in der Reihe der aromatischen Diazoimide die analogen Umwandlungen von *o*-Azido-benzaldehyd in *o*-Amino-benzoesäure (AnthraniLSäure), sowie von *o*-Azido-benzoesäure in *o*-Amino- und Azoxy-benzoesäure: Bamberger und Demuth, B. **34**, 3874 [1901]; **36**, 374 [1903].

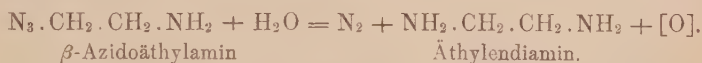
⁴⁾ 6.65 g Benzylazid wurden in einem Schliffkolben am Rückflußkühler mit 67 ccm einer Mischung gleicher Volumteile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wurde die braunrote Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und — wiederum unter Durchleiten von Kohlensäure, um die Oxydation des gebildeten Benzaldehyds an der Luft nach Möglichkeit zu vermeiden — mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde zur Entfernung des Benzaldehyds und eventuell vorhandener Benzoesäure mehrmals mit Äther ausgezogen.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit stark eingengt; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel etwas Benzoesäure aus, aber in so geringer Menge, daß dieselbe wohl nachträglich aus Benzaldehyd durch Oxydation der ätherischen Lösung an der Luft entstanden sein dürfte.

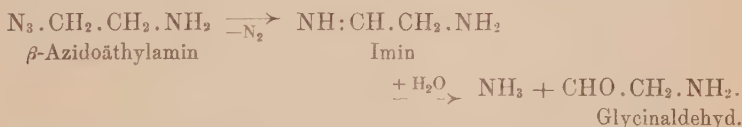
Das wäßrige Destillat wurde zur Austreibung der darin gelösten Kohlensäure am Rückflußkühler kurz aufgekocht, mit verdünnter Natronlauge neu-

nach Stickoxydul und Sauerstoff gesucht wurde, stets geringe Mengen Kohlenoxyd gefunden, das sehr wohl aus Ameisensäure unter dem Einfluß der starken Mineralsäure entstanden sein kann.

Eine sehr elegante Bestätigung dieser Vermutung über den Verbrauch des Sauerstoffs zu oxydativen Nebenreaktionen bietet einer der Fälle, die ich nachher zu erwähnen habe. β -Azidoäthylamin, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entstanden aus β -Azidoäthyl-urethan, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$, liefert beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure ohne Reduktionsmittel unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoffs Äthylendiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Der Prozeß verläuft also nach der Gleichung:



Neben Äthylendiamin entstehen aber Ammoniak und Glykokoll. Das Ammoniak kann sich nur aus der hydrolytischen Reaktion der Azidokörper bilden, bei welcher, wie wir eben beim Benzylazid gesehen haben, der Iminokörper entsteht: hier also aus β -Azidoäthylamin ein Imin, das bei der Hydrolyse in Ammoniak und Aminoacetaldehyd zerfallen muß:



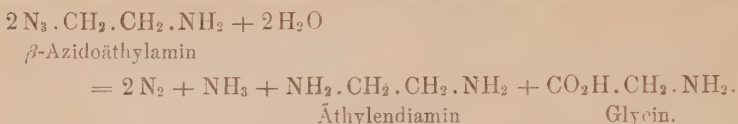
Der so entstandene Glycinaldehyd, von dem man, nebenbei bemerkt, auch kleine Mengen in freiem Zustande mittels der Phenylhydrazinreaktion als Glyoxal-phenylosazon¹⁾ nachweisen kann, wird durch das freiwerdende Sauerstoffatom in Glykokoll über-

tralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene weiße, krystallinische Salz zeigte alle Reaktionen der ameisen-sauren Alkalien. Ein Teil der Substanz wurde in Wasser gelöst und die Hälfte der Lösung mit Silbernitrat versetzt — beim Erwärmen trat sofort Reduktion ein; die andere Hälfte blieb auf Zusatz von Quecksilberchlorid-Lösung in der Kälte klar, in der Wärme aber entstand ein weißer Niederschlag, der sich durch die Schwarzfärbung mit Ammoniak als Calomel erwies. Endlich wurde noch das trockne Salz mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und das entweichende Gas in Kupferchlorür-Chlornatrium-Lösung eingeleitet; diese färbte sich, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, auf Zusatz eines Tropfens Palladiumchlorür-Lösung infolge Reduktion sofort schwarz.

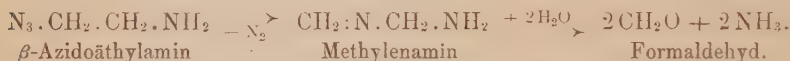
Gütige Privatmitteilung von Hrn. Prof. Darapsky.

¹⁾ E. Fischer, B. 26, 95 [1893].

geführt. Die Gesamtreaktion bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf β -Azidoäthylamin verläuft also nach der Gleichung:



Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß auch die dritte Reaktion noch eintreten könnte, bei welcher, wie wir beim Benzylazid gesehen haben, die Methylenaminbase entsteht. In dem Fall der Zersetzung des β -Azidoäthylamins entspräche dem aus Benzylazid erhaltenen Methylen-anilin, $\text{CH}_2\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein Methylen-diaminomethan, $\text{CH}_2\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, das aber hier sofort hydrolytisch in 2 Moleküle Ammoniak und 2 Moleküle Formaldehyd zerfallen würde:



Der so entstehende Formaldehyd kann also bequem wieder Sauerstoff unter Bildung von Ameisensäure aufnehmen, so daß man in dem bei der Gesamtreaktion enthaltenen Gasgemisch auch etwas Kohlenoxyd, das tatsächlich darin ist, zu erwarten hat.

Hydrolytische Veränderung der Azido-Gruppe in den Azidosäuren.

Über die Veränderung der Azido-Gruppe in den Azido-Fettsäuren, deren Hydrazide und Azide nebst den aus letzteren mit Alkohol entstehenden Urethanen in den vorhergehenden Abhandlungen beschrieben worden sind: der Azidoessigsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der α - und β -Azidopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der γ -Azidobuttersäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und der Azidobern-

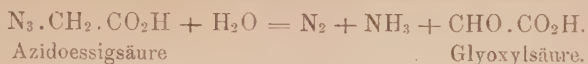
steinsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liegen schon einige Beobachtungen vor, namentlich über die beiden Azidopropionsäuren, welche Forster und Fierz¹⁾ schon früher dargestellt und untersucht haben.

Was die Abspaltung der Azido-Gruppe in diesen Säuren als Stickstoffwasserstoff unter dem Einfluß von Alkalien anbelangt, so haben bereits Curtius, Darapsky und Bockmühl²⁾ gezeigt, daß Azido-essigsäure mit der Gruppe $(\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3)$, gegen verdünnte Alkalilaugen beständig ist, auch mit konzentrierten Alkalien keinen Stickstoffwasserstoff liefert, sondern schließlich Stickstoff und Ammo-

¹⁾ Soc. 93, 669 [1908].

²⁾ B. 41, 349 [1908].

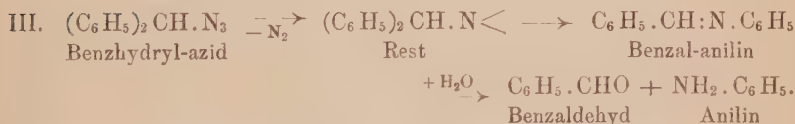
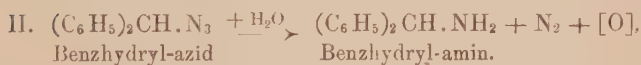
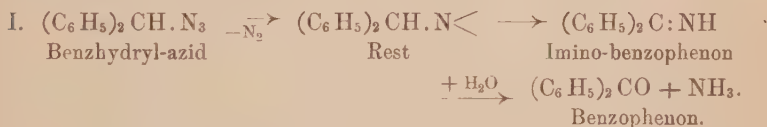
niak entwickelt, indem Glyoxylsäure (bezw. statt deren unter dem Einflusse des Alkalis Oxalsäure und Glykolsäure) entsteht:



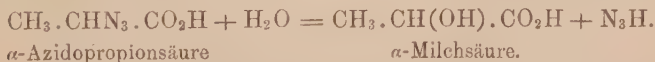
Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Azidoessigsäure bleibt die Azido-Gruppe intakt, bis die Konzentration der Säure etwa 20-proz. geworden ist; dann wird aber kein Stickstoffwasserstoff abgespalten, sondern ebenfalls Stickstoff und schwefel-saures Ammoniak gebildet.

α -Azido-propionsäure sollte sich hydrolytisch nach Analogie des Benzhydryl-azids, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N}_3$, zersetzen können, da sie wie jenes die Gruppe $(\text{CH} \cdot \text{N}_3)$ enthält.

Nach den Untersuchungen von Darapsky¹⁾ liefert Benzhydryl-azid bei der Einwirkung von verdünnten Säuren unter einfacher Hydrolyse sehr viel Stickstoffwasserstoff. Analog der Zersetzung des Benzylazids waren hier ferner drei Reaktionen zu erwarten im Sinne der Schemata:



Aus α -Azido-propionsäure konnte dementsprechend zunächst unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff α -Milchsäure entstehen nach der Gleichung:

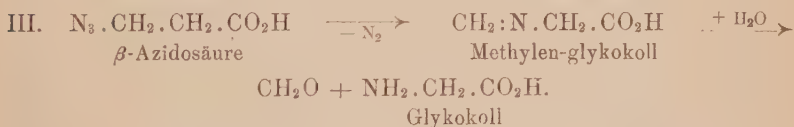


Es zeigte sich aber, daß α -Azidopropionsäure beim Digerieren mit Alkali so gut wie gar kein Stickstoffalkali liefert; auch verdünnte Säuren spalten keinen Stickstoffwasserstoff ab. Bei der energischen Einwirkung von Säuren dagegen, bei der sich Stickstoff entwickelt,

¹⁾ J. pr. [2] 67, 121, 165 [1903].

einen vollständigen Zerfall der β -Azidopropionsäure in Stickstoffnatrium und acrylsaures Natrium angenommen. Ich habe gefunden, daß bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali die Reaktion nicht so vollständig ist, sondern die Azido-Gruppe sich stets auch zum Teil unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Man kann also β -Azidopropionsäure aus dem Ester mit Alkalien nicht gewinnen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann dagegen der Ester verseift werden, ohne daß irgendwie Stickstoffwasserstoff abgespalten wird, und ohne daß wesentliche Stickstoffentwicklung eintritt. Letztere beginnt aber sofort, wenn die Konzentration der Mineralsäure steigt. Noch glatter verläuft die Hydrolyse des β -Azidopropionsäure-hydrazids bzw. von dessen Aceton-Verbindung, aus der durch kurzes Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Aceton und Hydrazinsulfat die seither noch nicht beschriebene, freie β -Azido-propionsäure sich leicht gewinnen läßt.

Nach Analogie mit der Zersetzung des Benzylazids, das ja auch die Gruppe $(\text{CH}_2.\text{N}_3)'$ enthält, hat man bei energischer Einwirkung von Säuren auf β -Azido-propionsäure folgende drei Reaktionen zu erwarten:



Es konnten also in der sauren Lösung von festen Körpern vorhanden sein Ammoniumsalz, β -Alanin und Glykokoll und außerdem entstehen Stickstoff, Kohlensäure, Acetaldehyd und Formaldehyd; die beiden letzteren konnten endlich durch den nach Reaktion II freiwerdenden Sauerstoff mehr oder weniger in Essigsäure bzw. Ameisensäure übergeführt werden.

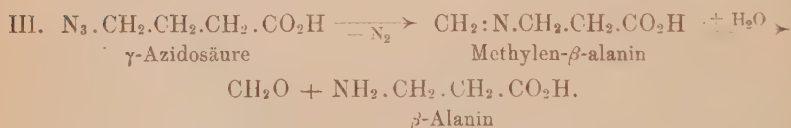
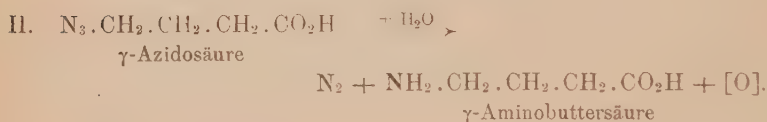
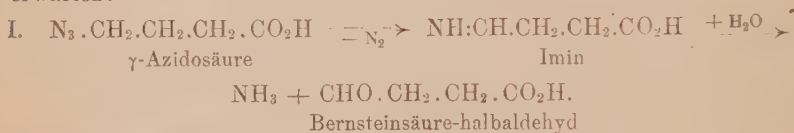
In der Tat scheint hier wieder die Reaktion I wie bei der α -Säure mit Vorliebe einzutreten, was man namentlich an dem Auftreten von Kohlensäure und Acetaldehyd leicht feststellen kann. β -Alanin läßt sich nach der Diazo-Dijodester-Reaktion bekanntlich nicht nachweisen¹⁾, wohl aber zeigte das in geringer Menge vorhandene Glyko-

¹⁾ Curtius und Müller, B. 37, 1263 [1904].

koll diese Reaktion durch den überaus charakteristischen Geruch nach Diazoessigester.

Aus γ -Azido-buttersäure¹⁾ spalten verdünnte Alkalien beim Kochen, wie bei α -Azidopropionsäure und Azidoessigsäure, so gut wie keinen Stickstoffwasserstoff ab; bei größerer Konzentration tritt auch hier Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein.

Ebenso wird bei der Einwirkung stärkerer Mineralsäuren auf γ -Azidobuttersäure sehr leicht Stickstoff entwickelt. Man dürfte hier folgende drei Reaktionen im Sinne der Zersetzung des Benzylazids erwarten:



Wieder ist es die Reaktion I, welche bevorzugt wird. Der so in reichlicher Menge entstehende Halbaldehyd der Bernsteinsäure, der auf anderem Wege zuerst von Perkin jun. und Sprankling²⁾ erhalten wurde, ließ sich leicht in Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureester überführen. Diese Reaktion bildet einen interessanten Übergang von Buttersäure in Bernsteinsäure, der in seinem letzten Ende in der Umwandlung einer Methyl- in eine Carboxylgruppe besteht. Auch γ -Aminobuttersäure und β -Alanin scheinen nach den Reaktionen II und III in nicht unbeträchtlichen Mengen zu entstehen, sind aber noch nicht isoliert worden. Die Diazo-Dijodester-Reaktion wird entsprechend der β - und γ -Amino-Natur dieser Körper nicht erhalten.

Azido-bernsteinsäureester³⁾ ist gegen Alkalien, auch gegen Ammoniak, außerordentlich empfindlich, noch empfindlicher als β -Azidopropionsäureester, indem in allen Fällen Stickstoffwasserstoff

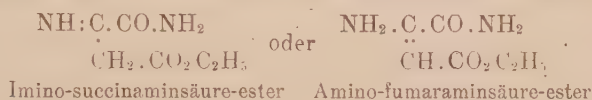
¹⁾ Vergl. die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giulini.

²⁾ Soc. 75, 11 [1899].

³⁾ Vergl. die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

abgespalten wird und, wie dort Derivate der ungesättigten Acrylsäure, hier der Fumarsäure, entstehen.

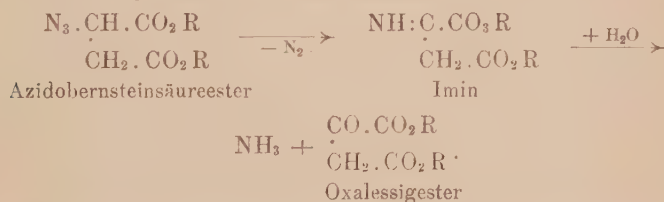
Besonders charakteristisch verläuft, wie Hr. Hartmann im hiesigen Institut gefunden hat, die Einwirkung von starkem wäßrigem Ammoniak auf Azidobbernsteinsäureester. In der Kälte bildet sich ohne Stickstoffentwicklung neben Fumaramid ein in Wasser leicht löslicher, schön krystallisierender Körper von der Zusammensetzung eines Imino-succinaminsäure-esters oder Amino-fumaraminsäure-esters:



Wahrscheinlich kommt der Verbindung erstere Konstitution zu, da dieselbe beim Erwärmen mit Säuren, Ammoniumsalz und Oxalessigsäure bzw. deren Spaltungsprodukte, Kohlensäure und Brenztraubensäure, liefert. In der ammoniakalischen Mutterlauge vom Fumaramid und Imino-succinaminsäure-ester findet sich das gebildete Stickstoffammonium.

Verdünnte Mineralsäuren spalten dagegen aus Azidobbernsteinsäureester so gut wie gar keinen Stickstoffwasserstoff ab. Stärkere Mineralsäuren wirken auch hier, wie in allen Fällen, unter Stickstoffentwicklung ein.

Von den Reaktionen, welche hierbei nach Analogie der Zersetzung der vorher besprochenen Azidosäuren verlaufen können, soll nur die erste erwähnt werden, welche auch hier, wie in den anderen Fällen, die Hauptreaktion zu sein scheint:

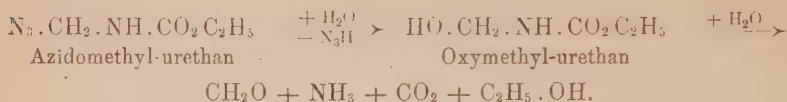


Man erhält Oxalessigester, welcher bei der Einwirkung der starken Säure in Alkohol, Kohlensäure und Brenztraubensäure zerfällt. Auf die nach der zweiten Reaktion möglicherweise entstehende Asparaginsäure ist bis jetzt noch nicht geprüft worden.

Hydrolyse der Urethane aus den Azidosäure-aziden. (Bildung von Azidoalkyl-amin-Basen.)

Azidomethyl-urethan, $\text{N}_3:\text{CH}_2:\text{NH}:\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, spaltet nach Versuchen von Hrn. Bockmühl im hiesigen Institut schon beim Kochen mit reinem Wasser die Azidogruppe vollständig ab; man

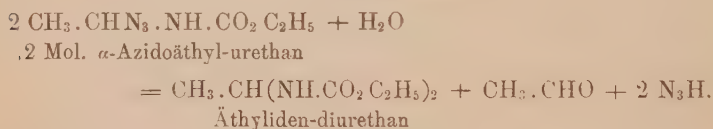
erhält neben Stickstoffwasserstoff das krystallinische Oxymethyl-urethan, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Formaldehyd, Ammoniak, Kohlendioxyd und Alkohol zerfällt:



Es gelingt also, wie zu erwarten, nicht, Azidomethyl-amin, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, darzustellen.

α -Azidoäthyl-urethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erleidet beim Aufbewahren, zweifellos unter der Einwirkung von etwas Feuchtigkeit, allmählich eine Spaltung, bei welcher sich unter Austritt von Stickstoffwasserstoff und Acetaldehyd das prächtig krystallisierende

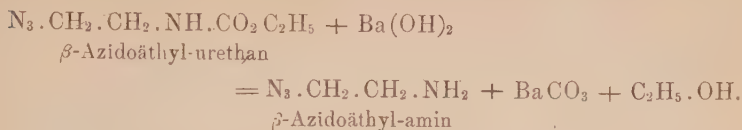
Äthyliden-diurethan, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}$, bildet:



Kocht man das frisch bereitete Urethan mit Wasser, so wird allmählich aller Stickstoffwasserstoff abgespalten, ohne daß gleichzeitig Ammoniak oder Kohlensäure entstehen. Es bildet sich also auch wohl hier zunächst analog wie bei Azidomethyl-urethan das Oxyurethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, das aber nicht isoliert werden konnte. Verdünnte Mineralsäuren spalten die Azido-Gruppe entsprechend leichter als Wasser ab, und man erhält unter völliger Hydrolyse Acetaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol. Auch bei der Einwirkung von Alkalien, beim Kochen mit Barytwasser, tritt dieser Zerfall vollständig ein. Die Azidoamin-Base, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH}_2$, das α -Azidoäthyl-amin, läßt sich somit ebenso wenig wie Azidomethyl-amin darstellen.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem β -Azidoäthyl-urethan aus β -Azidopropionsäure-azid und dem γ -Azidopropyl-urethan aus γ -Azidobuttersäure-azid. Bei beiden wird weder durch die Einwirkung von Wasser, noch von Alkalien, namentlich auch nicht von Barythydrat, die Azido-Gruppe als Stickstoffwasserstoff abgespalten. Man erhält vielmehr beim Kochen der beiden Urethane mit Barytwasser unter Abscheidung von Bariumcarbonat die mit Wasserdampf unzer-

setzt flüchtigen Azidoalkylamin-Basen: das β -Azidoäthyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ ¹⁾, und das γ -Azidopropyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, z. B.:



Diese glatte Bildung der Azido-alkylamine bei Gegenwart starker Alkalien ist im Vergleich mit der ungemeinen Unbeständigkeit der entsprechenden freien Halogen-alkylamine, deren Untersuchung wir den bekannten, schönen Arbeiten von Gabriel verdanken, aufs erste recht überraschend, entspricht aber andererseits ganz der bereits zu Anfang erwähnten merkwürdigen Festigkeit der aliphatisch gebundenen Azido-Gruppe überhaupt.

Die Azido-alkylamine, von denen Forster und Newman²⁾ das β -Azidoäthyl-amin durch Umsetzung von bromwasserstoffsäurem β -Bromäthyl-amin mit Natriumazid inzwischen ebenfalls dargestellt haben, sind flüssige, im Vakuum unzersetzt siedende Basen, welche Kohlensäure aus der Luft anziehen, sehr hygroskopische, krystallinische Chlorhydrate und ausgezeichnet krystallisierende Pikrate bilden. Dieselben Azidoalkylamin-Basen entstehen zweifellos auch zunächst bei der Einwirkung von Säuren auf Azidourethane, aber stärkere Mineralsäuren — dasselbe bewirken übrigens auch konzentrierte Alkalien — zersetzen die Azidogruppe der zunächst entstehenden Azidoamine in ganz analoger Weise, wie ich das bei den Azidosäuren gezeigt habe.

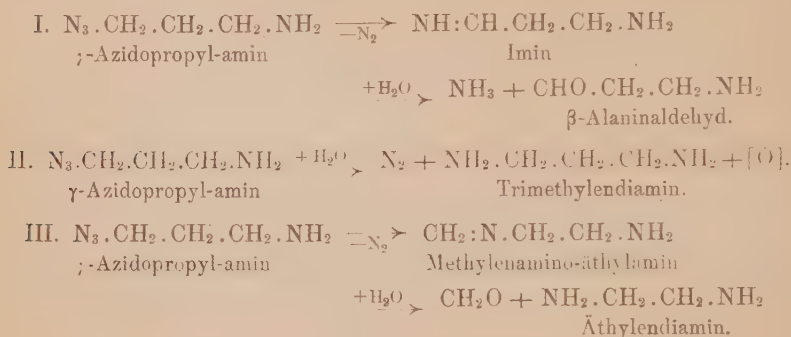
Auf S. 1061 habe ich ausführlich auseinandergesetzt, wie die Reaktionen bei der Abspaltung von Stickstoff aus dem β -Azidoäthyl-urethan bzw. aus der Azidogruppe des zunächst entstehenden β -Azidoäthyl-amins verlaufen können, daß als Hauptreaktion hier die Bildung von Äthylendiamin stattfindet.

Ganz analog verläuft, wie Hr. Giuliani im hiesigen Institut gefunden hat, die Einwirkung von starken Mineralsäuren auf γ -Azidopropyl-urethan bzw. auf das zunächst gebildete γ -Azidopropyl-amin. Es entsteht in der Hauptsache Trimethylendiamin mit

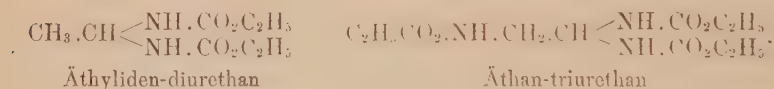
¹⁾ Curtius, Vortrag in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg am 18. November 1910; vergl. Z. Ang. **23**, 2320 [1910], Ch. Z. **34**, 1281 [1910].

²⁾ Soc. **99**, 1277 [1911].

allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Außerdem könnten nach Analogie der bekannten Reaktionen auch β -Alaninaldehyd bzw. β -Alanin neben Ammoniak, und Äthylendiamin neben Formaldehyd entstehen:



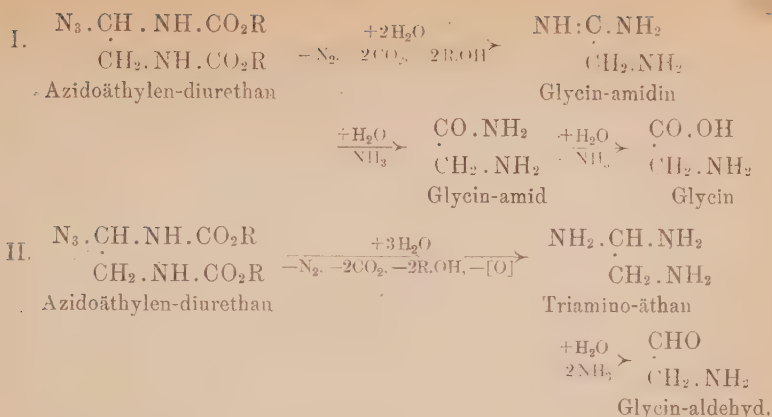
Das aus Azidobernsteinsäureazid entstehende Azidoäthylendiurethan, $\text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, zeigt, wie Hr. Hartmann im hiesigen Institut fand, in seinem Verhalten unverkennbare Ähnlichkeit mit dem α -Azidoäthylurethan aus α -Azidopropionsäureazid. Wie dieses, erleidet das dunkelgelbe Öl beim Aufbewahren eine Zersetzung unter Abscheidung einer schön krystallisierenden Substanz; es entweicht auch hier Stickstoffwasserstoff. Diese Verbindung, welche vielleicht als ein unsymmetrisches Äthan-triurethan nach Analogie des aus α -Azidoäthylurethan erhaltenen Äthyliden-diurethans,



zu betrachten ist, ist noch nicht näher untersucht worden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien spaltet Azidoäthylendiurethan sehr leicht Stickstoffwasserstoff ab.

Die Einwirkung von Barythydrat wurde, wie bei den vorher beschriebenen Urethanen, durchgeführt. Natürlich tritt hier, wie beim α -Azidoäthylurethan, Zersetzung ein, ohne daß man eine Azidoamin-Base isolieren kann.

Konzentrierte Mineralsäuren entwickeln auch aus diesem Urethan Stickstoff; dabei können nach Analogie der bekannten Umwandlungen der Gruppe ($\text{CH} \cdot \text{N}_3$) folgende zwei Reaktionen neben einander her verlaufen:



Der Glykokoll-aldehyd wird durch das bei der Reaktion II frei werdende Sauerstoffatom wieder Glykokoll liefern. Man findet den Aldehyd in der Tat nicht mehr mittels der Phenylhydrazin-Reaktion. Nach dem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure mit Nitrit läßt sich Diazo-essigester durch die Jod-Reaktion nachweisen.

Experimentelles.

Die Hydrolyse der Azido-essigsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, durch starke Säuren und Alkalien haben bereits Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ beschrieben.

Hydrolyse der α -Azido-propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

α -Azidopropionsäure wurde von Förster und Fierz²⁾ durch Verseifung des Äthylesters mit der berechneten Menge Kalilauge erhalten. Dieselbe kann ferner leicht aus der Aceton-Verbindung des Hydrazids³⁾ durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure folgendermaßen gewonnen werden:

9 g Aceton- α -azidopropionsäure-hydrazid wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Säure auf 4 Vol. Wasser) eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei trat keine Stickstoffentwicklung ein. Aus der Lösung schied sich allmählich Hydrazinsulfat aus. Die Flüssigkeit wurde noch 5 Minuten über freier Flamme zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten vom Hydrazinsulfat abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb α -Azidopropionsäure als gelbes Öl zurück. Ausbeute 5.6 g, ber. 6.1 g.

¹⁾ B. 41, 355 [1908].

²⁾ Soc. 93, 671 [1908].

³⁾ Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

Der bereits von Forster und Fierz gegebenen Beschreibung der Säure wäre noch hinzuzufügen, daß dieselbe im Vakuum unzer setzt destilliert. Die Säure ging so unter 20 mm Druck bei 121.5° als völlig farbloses Öl über.

Spaltung durch starke Säuren.

(Bildung von Brenztraubensäure und α -Alanin.)

I. 1.5 g α -Azidopropionsäure wurden mit 5 ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzt. Die zunächst als Öl auf der Flüssigkeit schwimmende Säure ging beim Erwärmen in Lösung. Es wurde darauf 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei keine Gasentwicklung eintrat. Dann wurde am absteigenden Kühler abdestilliert. Erst nachdem die Lösung zur Hälfte eingengt war, begann sich Stickstoff zu entwickeln. Die Entwicklung verlief alsdann immer lebhafter. Das stark sauer reagierende Destillat enthielt keine Spur Stickstoffwasserstoff, zeigte aber Geruch nach Brenztraubensäure.

Die schwefelsaure Lösung, aus der sich beim Abkühlen noch unverändertes Öl ausschied, wurde nach dem Verdünnen mit 6 ccm Wasser von neuem auf ca. 2.5 ccm abdestilliert, wobei abermals starke Stickstoffentwicklung eintrat. Der Rückstand wurde ein drittes Mal nach dem Verdünnen mit Wasser stark eingengt. Jetzt traten nur noch Spuren von Stickstoff auf.

Die sauren Destillate wurden mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Dabei schied sich eine reichliche Menge Brenztraubensäure-phenylhydrazon¹⁾ vom Schmp. 183° aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, lange Nadeln vom Schmp. 192° bildete und bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

0.0810 g Sbst.: 11.4 cm N (20°, 749 mm).

$C_9H_{10}O_2N_2$ (178). Ber. N 15.73. Gef. N 15.79.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Kalilauge übersättigt und das gebildete Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das salzsaure Destillat lieferte beim Eindampfen 0.4 g Salmiak (ber. 0.7 g), der noch geringe Mengen einer polarisierenden Substanz enthielt.

II. An Stelle der freien Säuren wurden zu diesem Versuch 5 g α -Azidopropionsäureester mit 20 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Erst nach mehrstündigem Erhitzen löste sich der Ester in der Säure auf. An Stickstoff wurden erhalten 900 ccm (ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff 880 ccm).

¹⁾ E. Fischer, B. 17, 578 [1884]

Die bräunlich gefärbte, klare, salzsaure Lösung wurde destilliert. Dabei ging zunächst bis 115° eine schwachgelbe Fraktion über, welche starken Geruch nach Brenztraubensäure zeigte. Die zweite Fraktion (ca. 1 ccm) war bräunlich gefärbt, die dritte endlich, die nur aus wenigen Tropfen bestand, war tief braun. Die beiden ersten Fraktionen gaben mit salzsaurem Phenylhydrazin 0.6 g Brenztraubensäure-phenylhydrazon vom Schmp. 183°.

Der dunkel gefärbte Destillationsrückstand wurde mit viel Wasser verdünnt und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieben 1.7 g Salmiak (ber. 1.9 g), der noch mit etwas Öl durchsetzt war. Zur Prüfung auf beigemengtes α -Alanin-chlorhydrat wurde die gesamte Masse mit absolutem Alkohol übergossen und mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt. Nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde vom Salmiak abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand abermals in gleicher Weise mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Nach längerem Aufbewahren im Vakuum über Kali zur völligen Entfernung der anhaftenden Salzsäure wurde das Produkt mit wenig Wasser aufgenommen, mit Äther überschichtet und vorsichtig Natriumnitrit-Lösung zugegeben. Der Äther färbte sich erst auf Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure gelb. Die ätherische Lösung wurde sodann mit einem Körnchen Chlorcalcium getrocknet, stark eingedunstet und mit einem Stückchen Jod versetzt. Dabei war deutlich Gas-Entwicklung zu bemerken — Zerfall des α -Diazopropionsäureesters; es waren also in der Tat kleine Mengen α -Alanin entstanden.

Spaltung durch starke Kalilauge.

Forster und Fierz¹⁾ haben bereits gezeigt, daß α -Azidopropionsäure beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak zersetzt wird, und dabei außerdem eine nicht näher untersuchte Verbindung $C_{10}H_{11}O_6N$ vom Schmp. 153° erhalten.

2 g α -Azidopropionsäure wurden mit 20 ccm reiner Kalilauge (1:10) am absteigenden Kühler vorsichtig destilliert, das übergehende Ammoniak in verdünnter Salzsäure und der gleichzeitig entweichende Stickstoff in einem Eudiometer aufgefangen. Anfangs entwickelte sich nur wenig Stickstoff und Ammoniak. Lebhaftere Zersetzung begann erst, als die Flüssigkeit stark konzentriert war, und hielt an, bis dieselbe fast völlig eingetrocknet war. Erhalten wurden ungefähr 1.8 g Chlorammonium und 430 ccm Stickstoff.

¹⁾ Soc. 93, 672 [1908].

Der Destillations-Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim Destillieren der sauren Lösung gingen ganz geringe Spuren Stickstoffwasserstoff über, der als Silberazid identifiziert werden konnte.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten fiel ein gelber Körper aus (0.2 g), der bei 95° schmolz. Die Substanz war in Kalilauge mit tiefgelber Farbe löslich und wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure in gelben Flocken wieder gefällt. Dieselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Hydrolyse der β -Azido-propionsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Bei dem Versuche, β -Azidopropionsäure analog der α -Säure durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali darzustellen, erhielten Forster und Fierz¹⁾ unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff Acrylsäure.

Die seither noch nicht beschriebene β -Azidopropionsäure kann indessen aus der Acetonverbindung ihres Hydrazids²⁾ durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure nach dem oben für die α -Säure angegebenen Verfahren unschwer gewonnen werden. β -Azidopropionsäure bildet ein stark saures, gelbliches Öl von ranzigem Geruch.

Spaltung durch starke Säuren.

I. Eine Probe β -Azidopropionsäure wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von 2 cem verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Stickstoffentwicklung war hierbei nicht zu beobachten; dieselbe trat erst ein, als die saure Lösung am absteigendem Kühler auf ungefähr 2 cem eingeeengt war. Das Destillat gab mit Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag von Stickstoffsilber und nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Erwärmen keine Reduktion. Die schwefelsaure Lösung entwickelte beim Übersättigen mit Kalilauge Ammoniak.

II. 5 g β -Azidopropionsäureester wurden mit 20 cem konzentrierter Salzsäure 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Ester ging dabei allmählich unter Stickstoffentwicklung mit citronengelber Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und destilliert. Die beiden ersten Fraktionen von 100—103° gaben mit essigsauerm Phenylhydrazin beträchtliche Mengen eines gelbbraunen Produkts; dieses schmolz nach vorherigem Sintern von 65° an sehr unscharf gegen 100°, war in Alkohol, Äther und Aceton

¹⁾ Soc. 93, 674 [1908].

²⁾ Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

leicht, in Wasser schwer löslich. Beim Erwärmen mit Wasser trat Verschmierung ein. Die Natur dieser Substanz konnte nicht ermittelt werden. Die höher siedenden Fraktionen von 103–112° reagierten mit Phenylhydrazin kaum.

Die rückständige salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingengt und im Exsiccator über Kali völlig eingedunstet. Der trockne Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure aufgeköcht, vom Salmiak abfiltriert und das Filtrat von neuem zur Trockne gebracht. Die zurückbleibende, braune Masse wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und Natriumnitrit-Lösung hinzugefügt; die ätherische Lösung färbte sich gelb, gab aber mit Jod keine Gasentwicklung (β -Alanin?).

Spaltung durch starke Alkalien.

β -Azidopropionsäure wurde mit überschüssiger, reiner Kalilauge 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann abdestilliert. Nach und nach trat Stickstoffentwicklung ein. Das übergehende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen; die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindunsten reinen Salmiak. Die rückständige alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Dabei gingen reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff über, der im Destillat als explosives Stickstoffsilber nachgewiesen wurde.

Hydrolyse der γ -Azido-buttersäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$.

Spaltung durch konzentrierte Salzsäure.

(Bildung von Bernsteinsäure-halbaldehyd.)

I. Je 10 g γ -Azidobuttersäure-äthylester¹⁾ wurden mit 100 g konzentrierter Salzsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung ca. 1.5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. So wurden im ganzen 50 g γ -Azidobuttersäureester verarbeitet. An Stickstoff wurden hierbei erhalten aus je 10 g Ester 2120–2180 ccm (ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff 2800 ccm).

Eine Probe der salzsauren Lösung gab mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen sich zwischen 80–90° dunkel färbte und bei 95–100° schmolz. Diese Substanz zeigte somit ein ähnliches Verhalten, wie das nach dem vorigen aus β -Azidopropionsäureester nach dem Einkochen mit Salzsäure aus dem Destillat erhaltene Produkt.

Die Hauptmenge der salzsauren Lösung wurde alsdann stark eingedampft und der ausgeschiedene feste, weiße Körper über Glaswolle

¹⁾ Siehe die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giulini.

abgesaugt. Derselbe erwies sich als Salmiak. Das Filtrat vom Salmiak wurde ganz zur Trockne gebracht, dann mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Tierkohle gekocht. Die anfangs braune Lösung färbte sich dabei hellgelb. Sie wurde alsdann wiederum eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dann wurde von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Salmiak — im ganzen wurden 11 g erhalten — abfiltriert, das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade eingengt und durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure völlig eingedunstet.

Der dicke Sirup, der immer noch etwas Salmiak enthielt, wurde im Scheidetrichter mit Wasser versetzt, dabei sanken reichliche Mengen eines dunkelgelben Öles zu Boden. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Die ätherischen Extrakte, die sauer reagierten, wurden bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium oberflächlich getrocknet und der Äther im Vakuum bei 30—40° entfernt. Es hinterblieben 5.5 g eines dunkel gefärbten Öles von sehr eigentümlichem, ätherischem, aldehydartigem Geruch. Die alkalische Sodalösung, welche sich mit der Zeit schnell dunkler färbte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dreimal mit Äther extrahiert und die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurden 2.1 g eines dicken, dunklen, stark sauer reagierenden Öles erhalten.

Von diesen beiden Produkten stellt das neutral reagierende, leicht bewegliche Öl den Ester der Aldehydo-propionsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, und das aus der Sodalösung abgeschiedene Öl die β -Aldehydo-propionsäure selbst dar. Es ist mir nicht gelungen, die Säure im Vakuum unzersetzt zu destillieren, wie dies neuerdings Harries und Alefeld¹⁾ von dem Halbaldehyd der Bernsteinsäure beschreiben. Auch das esterifizierte Öl schäumte beim Erhitzen unter 14 mm Druck stark auf, worauf dann zwischen 105—110° bei 17 mm kleine Mengen eines farblosen Öles übergingen, die sich als Bernsteinsäure-diäthylester erwiesen; dann destillierte bei viel höherer Temperatur ein gelb gefärbtes Öl über von dem intensiven Geruch der Aldehyd-Verbindung. Im übrigen verhielten sich die Substanzen ganz, wie zuerst Perkin jun. und Sprankling²⁾ den Halbaldehyd der Bernsteinsäure beschrieben haben. Namentlich die Säure färbte sich an der Luft schnell dunkler. Beim wiederholten Ein-

¹⁾ B. **42**, 163 [1909].

²⁾ Soc. **75**, 16 [1899].

dusten mit mäßig starker Salpetersäure wurde Bernsteinsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Als der Aldehyd-ester mit stärkerer Salpetersäure digeriert wurde, entstand fast nur Oxalsäure. Beide Aldehydkörper reagierten nach Perkin jun. mit Phenylhydrazin bei 150° unter Wasserabspaltung. Die Produkte gaben, mit Äther behandelt, hellgelbe Niederschläge, welche sich in heißem Eisessig leicht lösten.

Mit alkoholischer Salzsäure eingekochter γ -Azidobuttersäureester, der mehrere Monate im Exsiccator stehen geblieben war, gab beim Lösen in Wasser und Ausäthern durch Fraktionieren der getrockneten ätherischen Auszüge hauptsächlich bei 218° konstant siedenden Bernsteinsäure-diäthylester.

0.1036 g Sbst.: 0.2073 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₈H₁₄O₄ (174). Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 54.57, » 8.42.

II. 20 g γ -Azidobuttersäure-äthylester wurden nur eine Stunde mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure gekocht (erhalten fast 2 l Gas) und die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt, etwas Salmiak abfiltriert, wieder im Vakuum nahezu zur Trockne verdampft und dann mit Äther wiederholt durchgeschüttelt. Die ätherischen, über Chlorealcium getrockneten Auszüge hinterließen im Vakuum eine rotgelbe Flüssigkeit, aus welcher durch mehrmaliges Fraktionieren bei 17 mm Druck wieder reiner Bernsteinsäure-diäthylester erhalten wurde, während ein dunkel gefärbtes Öl von den Eigenschaften des Aldehyd-propionsäureesters zurückblieb. Der Rückstand vom Ätherauszug wurde mit etwas Wasser aufgenommen, in der üblichen Weise mit Natriumnitrit diazotiert und mit Äther ausgezogen. Der stark gelb gefärbte Äther hinterließ ein Öl, das mit Jod so gut wie gar nicht unter Gasentwicklung reagierte (β -Alanin?).

Hydrolyse der Azido-bersteinsäure, $\begin{matrix} \text{N}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.
(Bildung von Brenztraubensäure.)

Azidobersteinsäureester¹⁾ (2.15 g) wurde mit 27 g Wasser und 3 g Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach 3½ Stdn. war die Gasentwicklung beendet. Das Gas wurde durch Barytwasser geleitet, wobei sich reichlich kohlen-saures Barium ausschied, und 205 cm Stickstoff aufgefangen. Die schwefelsaure Lösung wurde mit viel Natriumacetat versetzt und essigsäures Phenylhydrazin zugegeben; dabei fiel Brenztraubensäure-phenylhydrazon in den bekannten, langen

¹⁾ Siehe die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

Azido-bernsteinsäureester und Ammoniak.

5.0 g reiner Azido-bernsteinsäureester wurden mit dem dreifachen Volumen konzentrierten, wäßrigen Ammoniaks übergossen. Nach 1—2-tägigem Stehen in der Kälte war der ölige Ester zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, während die Flüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen hatte. Das feste Produkt wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol die charakteristischen Eigenschaften des Fumaramids. Zersetzungsp. 270°.

$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 \text{ (114). Ber. C 42.07, H 5.30, N 24.56.}$$

Die vom Fumaramid abgesaugte, konzentrierte, ammoniakalische Mutterlauge gab beim Abkühlen in einer guten Kältemischung einen schön krystallinischen Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert und mit ganz wenig Eiswasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde aus wenig warmem Ammoniakwasser umkrystallisiert. Der Schmp. 120° änderte sich dabei nicht.

$C_6H_{10}O_3N_2$ (158). Ber. C 45.54, H 6.37, N 17.72.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung in Alkohol bestimmt:

$C_6H_{10}O_3N_2$. Ber. M 158. Gef. M 166.5, 157.4, 157.7, 142.4.

0.7868 g wurden mit überschüssiger Natronlauge in *n*.-Salzsäure überdestilliert und das Destillat mit *n*.-Kalilauge zurücktitriert. Verbraucht 9.08 cm *n*.-Salzsäure, entsprechend 0.1547 g Ammoniak; ber. 0.1696 g.

Erwärmt man eine Probe der Substanz mit 10-prozentiger Schwefelsäure, so entweicht Kohlensäure, und sehr rasch macht sich der Ge-

ruch der Brenztraubensäure bemerkbar. Man erhält aus der Lösung mit Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin die bekannten Nadeln des Hydrazons vom Schmp. 192°.

Imino-succinaminsäureester krystallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp. 120°, welche schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, schwerer in Alkohol, wenig in Äther löslich sind. Die Substanz schmeckt intensiv süß und entfärbt in Sodalösung Permanganat.

Aus 10 g Azidobbernsteinsäureester wurden etwa 1 g Fumaramid und 3 g Imino-succinaminsäureester erhalten. Das Filtrat liefert beim Eindampfen keine reine Substanz mehr, sondern verschmiert.

Thomas Mamert¹⁾ hat einen Körper von der Zusammensetzung des Iminosuccinaminsäureesters mit dem Schmp. 118.5° als Stereoisomeres zu einem Amino-fumaraminsäureester vom Schmp. 139° beschrieben. Vielleicht ist der Körper vom Schmp. 118.5° mit dem aus Azidobbernsteinsäureester erhaltenen vom Schmp. 120° identisch.

Hydrolyse des Azidomethyl-urethans, $N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.
Spaltung durch Wasser.

1.05 g Azidomethyl-urethan wurden mit 40 ccm reinem Wasser gekocht. Die anfangs als Öl am Boden liegende Substanz ging dabei allmählich völlig in Lösung. Das Destillat wurde in ganz verdünnter Natronlauge aufgefangen, letztere zur Austreibung des gelösten Ammoniaks erhitzt und das Übergegangene nunmehr in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Diese gab beim Eindampfen auf dem Wasserbade nur Spuren Salmiak und ganz geringe Mengen einer festen, weißen Substanz, die in Säuren löslich war und aus der sauren Lösung mit Alkali wieder ausfiel. Nach der Entfernung des Ammoniaks wurde die verdünnte Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt, abdestilliert und der nunmehr übergehende Stickstoffwasserstoff in halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen.

Verbraucht wurden: 13.6 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0.29 g $N_3 H$; ber. 0.31 g $N_3 H$.

Die nach dem Verkochen des Urethans mit Wasser zurückbleibende Lösung wurde alsdann völlig im Vakuum eingedunstet. Dabei wurde einmal ein krystallinischer Rückstand erhalten, der von dem anhaftenden, gelblichen Sirup durch Abpressen auf Ton getrennt wurde. Der so gewonnene farblose Körper war in Wasser und absolutem Alkohol spielend löslich und bildete, aus Benzol umkrystallisiert, feine, weiße, glänzende, breite Nadelchen vom Schmp. 64°. Aus 1 g Urethan wurden 0.2 g umkrystallisiertes Produkt erhalten.

¹⁾ Bl. [3] 13, 855 [1895]; 17, 66 [1897].

Die Substanz gab beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und Formaldehyd. Dieselbe ist vielleicht als Oxy-methyl-urethan, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, anzusprechen. Leider wurde die Stickstoffbestimmung mit dem Rohprodukt ausgeführt und ergab nur annähernde Zahlen:

0.1592 g Subst.: 17.6 ccm N (16° , 763 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (119). Ber. N 11.76. Gef. N 12.86.

Jedenfalls war die Substanz nicht identisch mit dem früher von mir¹⁾ durch Kochen von Glykolsäure-azid mit Äthylalkohol gewonnenen Urethan, das in Wasser schwer löslich ist und bedeutend höher, nämlich erst bei 189° , schmilzt. Neuerdings habe ich bei der Zersetzung des Glykolazids mit Alkohol eine feste Verbindung überhaupt nicht mehr beobachtet. Wahrscheinlich dürfte der früher erhaltene Körper Allophansäureester gewesen sein, der bei 190° schmilzt und gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigt, und dessen Bildung bei der Zersetzung von α -Oxysäure-aziden mehrfach beobachtet wurde²⁾.

Glykolsäure-hydrazid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, das bisher nur aus Acyl-glykolsäureestern gewonnen wurde³⁾, entsteht einfacher aus Glykolsäureester (24 g) selbst und Hydrazinhydrat (14 g). Die Mischung erwärmt sich stark und erstarrt beim Abkühlen zu einem festen Krystallbrei; das Filtrat gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat weitere Mengen Hydrazid. Gesamtausbeute: 20.1 g. Schmp. 93° .

Salzsaures Glykolsäure-hydrazid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}^{4)}$, scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 15 g Hydrazid in 250 ccm absolutem Alkohol mit 150 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem, wasserfreiem Äther sofort in feinen Kryställchen aus. Das Salz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Erhalten werden 19 g. Schmp. 155° .

Glykolsäure-azid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, wurde nach den früheren Angaben⁵⁾ durch Diazotierung einer mit Äther überschichteten Lösung von 2 g salzsaurem Glykolsäurehydrazid in wenig Wasser mit 2 g Natriumnitrit unter sehr guter Kühlung in schön ausgebildeten, im Vakuum leicht flüchtigen Doppelpyramiden erhalten. Ausbeute: 0.9 g. Das Azid wird von Alkohol beim Erwärmen nur sehr allmählich unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung zersetzt und kann aus kaltem Methyl- oder Äthylalkohol beim Eindunsten im Vakuum größtenteils unverändert zurückerhalten werden. Bei wiederholten Versuchen, durch kürzeres oder längeres Kochen mit reinem Methyl- oder Äthylalkohol die entsprechenden Oxymethyl-urethane, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, darzustellen, hinterblieben

¹⁾ J. pr. [2] **52**, 226 [1895].

²⁾ Curtius und Müller, B. **34**, 2794 [1901].

³⁾ Curtius, B. **23**, 3029 [1890]; Curtius und Schwan, J. pr. [2] **51**, 365 [1895].

⁴⁾ Curtius, J. pr. [2] **52**, 225 [1895].

⁵⁾ Ebenda.

beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen stets nur geringe Mengen nach Formaldehyd riechender Sirupe.

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Azidomethyl-urethan gibt mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Formaldehyd, der durch seine charakteristischen Reaktionen identifiziert wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des entstehenden Ammoniaks und der Stickstoffwasserstoffsäure wurde das Urethan mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) destilliert und das Destillat in überschüssiger, halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen. Als eine Probe des Destillats mit Silbernitrat-Lösung keine Fällung von Stickstoffsilber mehr gab, wurde die Destillation unterbrochen und das alkalische Destillat mit halbfach-normaler Salzsäure zurücktitriert. Sodann wurde die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt, destilliert und das übergehende Ammoniak in halbfach-normaler Salzsäure aufgefangen.

I. 1 g Urethan verbrauchten 12,5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, entsprechend 0,27 g N_3H (ber.: 0,29 g N_3H) und ferner 8,7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl, entsprechend 0,07 g NH_3 (ber.: 0,11 g NH_3).

II. 0,55 g Urethan verbrauchten 6,5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, entsprechend 0,14 g N_3H (ber.: 0,16 g N_3H) und ferner 5,3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl, entsprechend 0,04 g NH_3 (ber.: 0,06 g NH_3).

Hydrolyse des α -Azidoäthyl-urethans,



Spaltung durch Wasser.

0,253 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit 150 ccm durch Destillation unter Zusatz von Natriumcarbonat von Spuren Säure sorgfältig befreitem Wasser erwärmt und destilliert. Das Destillat wurde in 100 ccm halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen und das Wasser in dem Maße, wie es abdestillierte, durch einen Tropftrichter erneuert. Es wurden im ganzen 300 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde abermals für sich zum Sieden erhitzt und etwa gebildetes Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung hinterließ indessen beim Eindampfen nur Spuren eines gelb gefärbten Körpers, aber keinen Salmiak.

Alsdann wurde das erste alkalische Destillat zur Bestimmung des gebildeten Stickstoffwasserstoffes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in halbfach-normale Kalilauge eindestilliert. Dabei wurden verbraucht: 15,4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0,322 g N_3H ; ber.: 0,289 g N_3H .

Nach Entfernung des Stickstoffwasserstoffes wurde die wäßrige Lösung des Urethans zuletzt im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, das teilweise krystallinisch erstarrte. Der Rückstand gab beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Acetaldehyd, Kohlensäure und Alkohol, sowie nach dem Übersättigen mit Alkali Ammoniak; es entstehen also hierbei die Spaltungsprodukte des erwarteten α -Oxyäthyl-urethans.

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

0.5681 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit 220 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:8) so lange destilliert, bis kein Stickstoffwasserstoff mehr überging und letzterer in überschüssiger, halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen. Es wurden 120 ccm Flüssigkeit abdestilliert; das Destillat wurde sodann mit halbfach-normaler Bernsteinsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden 7.84 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0.169 g N_3H ; ber.: 0.158 g N_3H .

Die schwefelsaure Lösung gab beim Destillieren mit Natronlauge Ammoniak; eine quantitative Bestimmung desselben wurde leider nicht ausgeführt.

Spaltung durch Barytwasser.

2.2 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit einer Lösung von 6 g Barythydrat (berechnet für 3 Mol. $Ba(OH)_2$ auf 2 Mol. Urethan: 6.6 g) in 75 ccm Wasser langsam erwärmt. Die Lösung färbte sich gelb, und gleichzeitig begann Bariumcarbonat sich abzuscheiden. Beim Destillieren wurde ein anfangs stark nach Ammoniak riechendes, wäßriges Destillat erhalten, das von gelben, öligen Tropfen durchsetzt war. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit im Kolben zurückblieb. Während der ganzen Zeit trat keine Stickstoffentwicklung ein. Alsdann wurde die rückständige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das Bariumcarbonat abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 150° getrocknet und gewogen. Erhalten 1.98 g $BaCO_3$; ber.: 3.74 g.

Die vereinigten Destillate wurden mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Beim Ausschütteln der Lösung mit Äther färbte sich dieser gelb; die ätherische Lösung hinterließ aber beim Verdunsten nur einige Tropfen eines gelben Öls. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Exsiccator wurden 0.48 g Salmiak (ber.: 0.74 g) erhalten, der noch gelbbraun gefärbt und also nicht ganz rein war.

Das Filtrat von Bariumcarbonat wurde durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme vom überschüssigen Baryt befreit und mit

Äther ausgezogen. Die mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten nur Spuren eines sauren, öligen Produktes. Die wäßrige Flüssigkeit wurde zur Bestimmung der gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure mit Schwefelsäure destilliert und der übergelassene Stickstoffwasserstoff in $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge aufgefangen. Verbrauch wurden: 123 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, entsprechend 0.53 g N_3H ; ber.: 0.59 g N_3H .

Zum Vergleich wurde frisch destillierter Acetaldehyd mit Barytwasser versetzt; unter heftigem Aufwallen trat dabei Kondensation zu Paraldehyd ein. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung zuerst gelb, später dunkelbraun. Beim Destillieren wurde ganz, wie beim Destillieren obigen Urethans, ein von Öltröpfchen getrübbtes, gelbes Destillat erhalten. Auch Paraldehyd verhält sich so beim Destillieren mit Barytwasser.

Selbstzersetzung des α -Azidoäthyl-urethans.

[Bildung von Äthyliden-diurethan, $CH_3.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$.]

Das ölige α -Azidoäthyl-urethan schied nach mehrtägigem Stehen farblose oder schwach rötlich gefärbte, feine Nadeln ab. Diese wurden durch Aufstreichen auf Ton vom anhaftenden Sirup getrennt. 24 g Urethan gaben so 5 g der festen Substanz, welche gegen 115–122° schmolz. Die ölige Mutterlauge zeigte einen äußerst unangenehmen, an Stickstoffwasserstoff erinnernden Geruch. Die wäßrige Lösung der Substanz reagierte schwach sauer und gab mit Silbernitrat keine Fällung. Der Körper war spielend löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol; Tetrachlorkohlenstoff benetzte die Substanz nur schwer, löste sie dann aber leicht auf.

Die Substanz wurde zur Analyse aus viel Äther umkrystallisiert und erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Äthyliden-diurethan¹⁾.

0.1144 g Sbst.: 0.2007 g CO_2 , 0.0827 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 0.1817 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1668 g Sbst.: 22.1 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1696 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 769 mm).

$C_8H_{16}O_4N_2$ (204). Ber. C 47.06, H 7.84, N 13.73.

Gef. » 47.85, 47.83, » 8.09, 8.39, » 14.82, 14.88, 15.08.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung in Chloroformlösung bestimmt:

¹⁾ Nencki, B. 7, 160 [1874].

0.1977 g	Sbst.	gaben in 27.05 g	Chloroform	0.123°	Erhöhung.
0.2667	»	»	»	»	»
0.3659	»	»	»	»	»

$C_8H_{16}O_4N_2$. Ber. M 204. Gef. M 217.5, 211.0, 209.8.

Die reine Substanz schmolz bei 125–126° und ging im Vakuum bei 170–178° unter 20 mm unzersetzt über; Schmelzpunkt des Destillats nach dem Erstarren 124°. Die Verbindung ist nicht flüchtig mit Wasserdampf; 0.1 g wurden bei zweimaligem Eindampfen mit Wasser in einer offenen Schale auf dem Wasserbad unverändert zurückgehalten. Sie kann ferner aus wäßriger Lösung durch Äther ausgeschüttelt werden. Eine Lösung von 0.4 g Äthyliden-diurethan in 50 ccm Wasser wurde dreimal mit viel Äther ausgeschüttelt und sowohl die wäßrige Lösung, wie die ätherischen Auszüge, die mit Natriumsulfat getrocknet waren, eingedunstet. Erstere hinterließ 0.1 g, letztere gaben 0.3 g unverändertes Urethan. Durch Destillieren mit ganz verdünnter Schwefelsäure wurden neben Acetaldehyd geringe Mengen gewöhnliches Urethan erhalten.

0.2 g Äthyliden-diurethan wurden in heißem Wasser gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein Drittel abdestilliert. Destillat und Rückstand wurden mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug des Destillates gab beim Eindunsten eine kleine Menge gewöhnliches Urethan vom Schmp. 51–52°. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem Rückstand beim Eindunsten des ätherischen Auszuges erhalten. Die so gewonnenen Krystalle von Urethan hatten sich beim Stehen über Nacht im evakuierten Exsiccator verflüchtigt; ein gleiches Verhalten zeigte auf anderem Wege dargestelltes Urethan.

Zum Vergleich wurde endlich Äthyliden-diurethan aus Acetaldehyd und Urethan nach den Angaben von Nencki¹⁾ synthetisch dargestellt:

10 g Urethan wurden mit 5 ccm Acetaldehyd in etwas Wasser gelöst und alsdann 1 Tropfen verdünnte Salzsäure dazugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich spontan und erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet wurde. Ausbeute 8.5 g. Schmp. 126°.

Die Substanz erwies sich als völlig identisch mit der nach dem Obigen aus α -Azidoäthyl-urethan gewonnenen Verbindung.

Acetaldehyd und Urethan kondensieren sich auch bei Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure langsam zu Äthyliden-diurethan. Gewöhnliches Urethan (Carbaminsäureäthylester) wird beim Eindunsten mit wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure nicht verändert.

Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure: Eine Lösung von 3 g Äthyliden-diurethan in 200 ccm Wasser wurde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) destilliert. Dabei ging Acetaldehyd über. Als das Destillat

¹⁾ B. 7, 160 [1874].

keinen Geruch nach Aldehyd mehr zeigte, wurde die Destillation unterbrochen, die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb nur eine Spur anorganischer Substanz. Auch eine Probe des Destillates hinterließ beim Eindampfen nur Spuren Rückstand. Die Hauptmenge des Destillates wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Beim Eindunsten des Äthers im Exsiccator hinterblieben 0.5 g gewöhnliches Urethan vom Schmp. 52°.

Äthyliden-diurethan zerfällt also mit Säuren zunächst in Acetaldehyd und gewöhnliches Urethan. Letzteres ist, wie ein besonderer Versuch ergab, in der Tat merkwürdig beständig gegen Säuren: 0.86 g Urethan wurden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und dann im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand enthielt neben Salmiak noch unverändertes Urethan.

Spaltung mit Baryt: 2.95 g Äthyliden-diurethan wurden mit einer wäßrigen Lösung von 12.5 g Barythydrat destilliert. Unter Gelbfärbung schied sich dabei Bariumcarbonat aus. Das gleichfalls gelb gefärbte Destillat wurde in 50 ccm *n.* Salzsäure aufgefangen und nach beendigter Destillation mit *n.* Kalilauge zurücktitriert. Das Destillat zeigte starken Geruch nach Paraldehyd. Erhalten wurden 3.7 g Bariumcarbonat (ber. 3.3 g).

Hydrolyse des β -Azidoäthyl-urethans, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.

Spaltung mit Salzsäure.

(Bildung von Amino-acetaldehyd, Äthylendiamin und Glykokoll.)

I. 3 g β -Azidoäthyl-urethan wurden mit überschüssiger Salzsäure vom spez. Gew. 1.09 4½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure; es wurde zuerst durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. In der Silberlösung schied sich kein Stickstoffsilber aus, aus dem Barytwasser aber fiel kohlensaures Barium nieder.

Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Der so erhaltene schwarze, schmierige Rückstand wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit Tierkohle unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entfärbt und darauf von neuem eingedampft. Dabei schieden sich 1.3 g weißes, krystallinisches Salz aus, das bei der Behandlung mit warmer, alkoholischer Salzsäure so gut wie völlig ungelöst blieb und als Salmiak erkannt wurde. Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Eindampfen nur Spuren einer Substanz, die, in wenig Wasser gelöst, mit Natriumnitrit nicht reagierte.

Das wäßrige Filtrat vom Salmiak wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin gelinde auf 40—60° erwärmt. Der ausgeschiedene, bräunliche Niederschlag wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; die Substanz schmolz danach unter vorherigem Sintern von 155° an bei 161° unter Zersetzung und erwies sich als identisch mit Glyoxal-phenylosazon, das in ganz reinem Zustande bei 177° schmilzt¹⁾. An diesem wurden erhalten 0.1 g.

Der Salmiak enthielt auch eine organische Verbindung, deren Anwesenheit schon beim Erhitzen am Verkohlen zu erkennen war. Das Produkt wurde daher mit festem Kali versetzt, etwas Wasser zugegeben und langsam destilliert. Zu Anfang ging viel Ammoniak über, dann aber destillierte mit den Wasserdämpfen Äthylendiamin über, das in das Chlorhydrat übergeführt wurde. Letzteres erwies sich als völlig identisch mit einem Vergleichspräparat.

II. 1 g β -Azidoäthyl-urethan wurde mit überschüssiger Salzsäure (spez. Gew. 1.09) 4½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und das entweichende wiederum zuerst durch Silberlösung, dann durch Barytwasser geleitet. Erhalten wurden 0.5 g Bariumcarbonat. Auch bei weiterem Kochen hielt die Gasentwicklung an, indessen schieden sich aus dem vorgelegten Barytwasser nach weiteren 4½ Stunden nur 0.2 g, nach 6 Stunden 0.1 g und endlich nach 12 Stunden noch 0.5 g Bariumcarbonat aus. Im ganzen wurden also erhalten: 0.85 g; ber. 1.2 g BaCO_3 .

Der Rückstand wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und mit alkoholischer Salzsäure gekocht, wobei etwas Salmiak zurückblieb. Die abgegossene, dunkelgefärbte Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, filtriert und wieder zur Trockne verdampft. Nach Entfernung aller überschüssigen Salzsäure im Vakuum wurde der Rückstand in wenig kaltem Wasser gelöst und mit einem Tropfen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Die gelbe, ölige Trübung wurde mit Äther aufgenommen und dann mit etwas Wasser und Soda gewaschen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelber Öltropfen, der unverkennbar nach Diazoessigester roch, und, von neuem in wenig Äther gelöst, mit Jod unter Entfärbung lebhaft Gas entwickelte.

Spaltung mit Baryt.

(Bildung von β -Azidoäthyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$).

8.7 g β -Azidoäthyl-urethan wurden mit einer filtrierten Lösung von 35 g Barythydrat in 350 ccm warmem Wasser versetzt. Beim Erhitzen zum Sieden fiel reichlich Bariumcarbonat aus. Alsdann wurde die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen abdestilliert. Dabei wurden 140 ccm Stickstoff entwickelt. Das erhaltene Bariumcarbonat wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, gewaschen, bei 150° getrocknet und gewogen: erhalten wurden 10.99 g (ber.

¹⁾ E. Fischer, B. 26, 96 [1893].

10.8 g). Da das Filtrat vom Bariumcarbonat noch basischen Geruch zeigte, wurde dasselbe von neuem destilliert. Dabei fiel kein Bariumcarbonat mehr aus; dagegen wurden nochmals 150 ccm Stickstoff erhalten.

Das stark basische Destillat wurde mit 100 ccm halbfach-normaler Salzsäure eben angesäuert und dann zunächst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator völlig eingedunstet. Erhalten wurden an reinem, trockenem β -Azidoäthyl-amin-Chlorhydrat 6.8 g (ber. 6.74 g). Das Salz war sehr hygroskopisch und in wenig Wasser klar löslich. Es schmolz zwischen 90 und 95°; Forster und Newman¹⁾ fanden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 72°.

0.1454 g Sbst.: 0.1058 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 63.3 ccm N (17°, 755 mm). — 0.2786 g Sbst.: 0.3248 g AgCl.

C₂H₆N₄, HCl (122.5). Ber. C 19.59, H 5.71, N 45.72, Cl 28.98.

Gef. » 19.85, » 5.83, » 45.63, » 28.83.

β -Azidoäthyl-amin ist gegen Kochen mit Barytwasser sehr beständig. Auch durch kurzes Kochen mit Salzsäure wird es noch nicht wesentlich verändert.

Verhalten gegen Baryt: 0.245 g β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat wurden mit 1.26 g Barythydrat (2 Mol.) und 10 ccm Wasser 1½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Stickstoffentwicklung war dabei nicht zu beobachten. Dann wurde am absteigenden Kühler bis beinahe zur Trockne destilliert. Auch hierbei entwich kein Gas. Das basisch riechende Destillat lieferte beim Eindampfen mit Salzsäure β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat zurück.

Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure: 0.3 g β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat wurden mit konzentrierter Salzsäure ca. 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dabei trat keine Stickstoffentwicklung ein. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung über Kali im Vakuum blieb das fast unveränderte Salz zurück, das bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

0.1545 g Sbst.: 60.9 ccm N (21°, 747 mm).

C₂H₆N₄, HCl (122.5). Ber. N 45.72. Gef. N 43.90.

Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird natürlich β -Azidoäthyl-amin, wie das β -Azido-urethan, aus dem es entsteht, unter Stickstoffentwicklung und unter Bildung von Äthylendiamin zersetzt.

Zur Darstellung der freien Base wurden 6.7 g salzsaures β -Azidoäthyl-amin mit reinem Äther übergossen, überschüssiges Kali hinzugefügt und nach Zusatz weniger Tropfen Wasser das Gemisch in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der Äther abgegossen, der Rückstand mit Äther nachgewaschen, die ätherische Lösung mit festem Kali ge-

¹⁾ Soc. 99, 1279 [1911].

trocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ging unter 16.5 mm Druck bei 47° über; Forster und Newman¹⁾ fanden unter 50 mm Druck einen Siedepunkt von 63.5°. Erhalten wurden 2.7 g.

0.1224 g Sbst.: 70 ccm N (21°, 766 mm).

$C_2H_6N_4$ (86). Ber. N 65.10. Gef. N 65.18.

β -Azidoäthyl-amin bildet eine farblose Flüssigkeit von stark basischem Geruch, die an der Luft Kohlensäure anzieht und in wäßriger Lösung noch in großer Verdünnung stark alkalisch reagiert.

Das Carbonat des β -Azidopropyl-amins ist hygroskopisch, das Platindoppelsalz und das Goldsalz ebenfalls sehr leicht löslich. Zur Darstellung des Pikrats fällt man eine ätherische Pikrinsäurelösung mit der freien Base. Man erhält prächtig feuriggelbe Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind.

Hydrolyse des γ -Azidopropyl-urethans,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.

(Nach Versuchen von Hrn. Wilhelm Giulini).

Spaltung durch Baryt.

(Bildung von γ -Azidopropyl-amin, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.)

10 g γ -Azidopropyl-urethan wurden mit einer Lösung von 27.5 g Barythydrat in 250 ccm heißem Wasser geschüttelt. Die zunächst entstehende gelbbraune Emulsion ging allmählich in Lösung, während zugleich bereits etwas Bariumcarbonat ausfiel. Das Gemisch wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt und dann die Flüssigkeit im Ölbad am absteigenden Kühler beinahe vollständig abdestilliert.

Dabei wurden nur 90 ccm N erhalten, während sich für die Abspaltung von 1 Molekül N 1300 ccm berechnen. Das entstehende γ -Azidopropyl-amin wird also nur in ganz geringem Maße zersetzt.

Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator völlig eingedunstet. Die Lösung erstarrte dabei zu einer hellgelben, radialfaserigen, krystallinischen, äußerst hygroskopischen Masse von reinem γ -Azidopropylamin-Chlorhydrat. Ausbeute ca. 5 g.

0.2759 g Sbst.: 0.2652 g CO_2 , 0.1784 g H_2O . — 0.2250 g Sbst.: 78.0 ccm N (17°, 754 mm). — 0.1167 g Sbst.: 40.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_3H_8N_4$, HCl (136.5). Ber. C 26.37, H 6.59, N 41.03.

Gef. » 26.22, » 7.07, » 39.71, 39.58.

¹⁾ Soc. 99, 1279 [1911].

Die konzentrierte, wäßrige Lösung von γ -Azidopropyl-amin-Chlorhydrat gab weder mit Platinchlorid-, noch mit Goldchloridlösung Niederschläge; auch beim Eindunsten der gemischten Lösungen im Vakuum wurden keine gut krystallisierenden Verbindungen erhalten.

γ -Azidopropyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$.

8.8 g γ -Azidopropylamin-Chlorhydrat wurden mit 30 ccm Äther versetzt und 6 g festes, reines Kali hinzugegeben. Das Gemisch wurde nach Zusatz von wenig Wasser längere Zeit geschüttelt, nach 24-stündigem Stehen die ätherische Lösung abgossen, der Salzzrückstand noch einige Male mit frischem Äther nachgewaschen und die vereinigten ätherischen Auszüge in einer verschlossenen Flasche über Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Sdp. 64° unter 22 mm. Erhalten wurden 5.6 g.

Den Analysen zufolge enthielt das so gewonnene γ -Azidopropylamin noch Spuren Wasser:

0.0942 g Sbst.: 44.5 ccm N (19° , 768 mm). — 0.0779 g Sbst.: 36.7 ccm N (18° , 760 mm). — 0.0630 g Sbst.: 36.2 ccm N (17° , 752 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4$ (100). Ber. N 56.00. Gef. N 54.4, 54.5, 54.7.

γ -Azidopropylamin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und begierig Kohlensäure anzieht. Die Base ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Die wäßrige Lösung der Base gibt auch in starker Verdünnung mit Quecksilberchlorid einen dicken, weißen Niederschlag und mit Cadmiumkaliumjodid eine weiße Trübung, die sich nach einigem Stehen als farbloses Öl zu Boden setzt.

Die spektroskopische Untersuchung der Substanz, die ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Ebler verdanke, wurde mit dem großen Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) ausgeführt und hatte das aus nachstehender Tabelle (S. 1090) zu entnehmende Ergebnis.

Die gefundenen Refraktions- (bzw. Dispersions-)Äquivalente der Azidogruppe (N_3)' in obigem γ -Azidopropylamin stimmen sehr genau überein mit den für die gleiche Gruppe beim γ -Azidobuttersäureester¹⁾ ermittelten Werten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Refraktionsäquivalente der Azidogruppe	$\mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$	$\mathfrak{M}_{\text{D}}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\beta}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\gamma}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\beta} - \mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\gamma} - \mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$
γ -Azidobuttersäureester .	8.81	8.85	9.00	9.11	0.190	0.301
γ -Azidopropylamin . .	8.77	8.82	8.98	9.10	0.203	0.327

¹⁾ Vergl. die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giuliani.

γ -Azidopropyl-amin	Bruttoformel	Mol.-Gew.	$d_{40}^{17.70}$	$n_{H\alpha}^{17.70}$	$n_D^{17.70}$	$n_{H\beta}^{17.70}$	$n_{H\gamma}^{17.70}$	$M_{H\alpha}$	M_D	$M_{H\beta}$	$M_{H\gamma}$	$M_{H\alpha} - M_{H\gamma}$	$M_{H\beta} - M_{H\gamma}$
$N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$(N_3)(CH_2)_3(NH_2)$	100.11	1.0159	1.46138	1.46423	1.47166	1.47759	27.06	27.20	27.58	27.87	0.52	0.81
Berechnete Werte für die Gruppe $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ mit den Atomrefractionen von W. A. Roth und F. Eisenlohr (Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 128)													
Differenz: { Gefundene Werte: $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ } { minus ber. Werte: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ }	Refraktionsäquivalent der Azidogruppe												
Die Molekularrefractionen (M) wurden nach der Formel von Lorentz und Lorenz, $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$, berechnet.									8.77	8.82	9.10	0.203	0.327

γ -Azidopropyl-amin-Pikrat,
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$,
 $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Scheidet sich beim Neutralisieren einer ätherischen Lösung von γ -Azidopropyl-amin mit ätherischer Pikrinsäurelösung als feuriggelbes, krystallinisches Pulver aus. Aus Alkohol erhält man goldgelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 96°. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich und verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr.

0.1502 g Sbst.: 0.1818 g CO_2 ,
0.0423 g H_2O . — 0.1700 g Sbst.:
0.2054 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . —
0.1162 g Sbst.: 30 ccm N (14°,
754 mm). — 0.0762 g Sbst.:
19.7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_9H_{11}O_7N_7$ (329).

Ber. C 32.83, H 3.34,
Gef. » 33.01, 32.95, » 3.15, 3.19,
N 29.79.
» 29.99, 29.81.

Hydrolyse des γ -Azidopropyl-amins durch konzentrierte Salzsäure.

(Bildung von Trimethylendiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.)

Reines γ -Azidopropyl-amin-Chlorhydrat wurde mit konzentrierter Salzsäure 5½ Stunden lang im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Dabei wurde annähernd die für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff berechnete Menge Gas erhalten.

0.52 g salzsaures Salz gaben 100 ccm N (22° , 756 mm). — 0.5 g salzsaures Salz gaben 87.6 ccm N (27° , 760 mm).

1 Mol. Stickstoff. Ber. N 20.51. Gef. N 21.55, 19.24.

Die salzsaure Lösung wurde nach beendigter Zersetzung zuerst auf dem Wasserbad und dann im Exsiccator über Kali eingedampft. Der krystallinische, nicht hygroskopische Rückstand wurde, wie oben bei der Abscheidung des γ -Azidopropyl-amins, mit Kali und Äther unter Zusatz von wenig Wasser behandelt. Beim Abdestillieren des Äthers entwich zugleich das gelöste Ammoniak, das zurückbleibende Öl ging unter gewöhnlichem Druck bei 134 — 135° über und besaß die Eigenschaften des bekannten Trimethyldiamins.

Für Trimethyldiamin geben E. Fischer und Koch ¹⁾ den Sdp. 135 — 136° bei 738 mm Druck an, was mit obigem Befund nahezu übereinstimmt.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Base durch Eindampfen mit Salzsäure in Trimethyldiamin-dihydrochlorid übergeführt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz bildete lange, farblose Prismen vom Schmp. 112° und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.2001 g Sbst.: 0.1831 g CO_2 , 0.1499 g H_2O . — 0.1079 g Sbst.: 0.0981 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.1136 g Sbst.: 20.5 ccm N (30° , 734 mm). — 0.1203 g Sbst.: 20.2 ccm N (23° , 756 mm) — 0.2322 g Sbst.: 0.4513 g AgCl. — 0.2459 g Sbst.: 0.4775 g AgCl.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (147).

Ber. C 24.49, H 8.16, N 19.05, Cl 48.31.

Gef. » 24.96, 24.80, » 8.49, 8.49, » 19.30, 18.73, » 48.08, 48.04.

Endlich wurde der bei der Zersetzung des γ -Azidopropyl-amins mit Salzsäure erhaltene Stickstoff auf event. Beimengungen von Sauerstoff, Stickoxydul und Kohlenoxyd untersucht.

Ein Teil des Gases wurde mit Wasserstoff vermischt und in eine Explosionspipette übergeführt. Beim Überspringen des Funkens trat keinerlei Kontraktion ein — Abwesenheit von Stickoxydul bezw. Sauerstoff. Bei einem zweiten Versuch wurde das Gas über Quecksilber mit alkalischer Pyrogallollösung geschüttelt. Auch hierbei zeigte das Volumen keine Abnahme; ebenso trat bei Überführung des Gases in eine Phosphorpipette keine Kontraktion ein — Abwesenheit von Sauerstoff.

Zur Prüfung auf Kohlenoxyd wurde eine Probe des Gases in der Absorptionspipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt. Angewandt 56.3 ccm Gas, zurückgehalten 55.2 ccm Gas; also absorbiert 1.1 ccm, entsprechend 2.0% Kohlenoxyd.

¹⁾ B. 17, 1800 [1884].

Endlich wurde noch die Kalilauge, über welcher bei der Zersetzung des Azidoamins mit Salzsäure das entstehende Gas aufgefangen war, auf event. darin gelöstes Stickoxydul geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Lauge in einen Kolben gebracht und dieser völlig damit angefüllt. Alsdann wurde der Kolben mit einem Gummistopfen mit Gasentbindungsrohr verschlossen, so daß auch letzteres völlig von der Lauge angefüllt war. Nun wurde allmählich im Ölbad erwärmt und das in geringer Menge entweichende Gas in einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer aufgefangen. Das Gas unterhielt die Verbrennung nicht, wie sich bei der Prüfung mit einem glimmenden Span ergab — Abwesenheit von Stickoxydul.

Hydrolyse des Azidoäthylen-diurethans,



Selbstzersetzung beim Aufbewahren. Feuchtes Azidoäthylen-diurethan¹⁾ (Robprodukt) erstarrt nach 8–10-tägigem Stehen zum Teil krystallinisch. Auf dem Tonteller verschwindet die bräunliche Mutterlauge nach einiger Zeit, während fast weiße Krystallnadeln zurückbleiben. Dieselben wurden in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt; dabei scheidet sich zunächst ein dunkles, öliges Produkt ab. Die abgegossene Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten farblose Nadelchen, die bei 60–65° schmolzen und sich schon im Vakuumexsiccator zum Teil verflüchtigten. Letzteres ist die Eigenschaft des gewöhnlichen Carbaminsäureäthylesters, welcher aber bei 47–50° schmilzt.

Spaltung mit Baryt. 2.5 g frisch bereitetes Urethan wurden mit 8 g Barythydrat in 60 cem Wasser am Rückflußkühler erhitzt, bis die Öltropfen verschwunden waren, und dann der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Gasentwicklung war dabei nicht zu beobachten. Mit den Wasserdämpfen ging Ammoniak über; das Destillat verschwand im Vakuum vollständig. In der rückständigen Flüssigkeit hatte sich Bariumcarbonat abgeschieden; das Filtrat von letzterem gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen Stickstoffwasserstoff.

Spaltung mit Säuren. I. Eine Probe Urethan wurde mit verdünnter Schwefelsäure eingekocht. Zunächst entwickelte sich Stickstoffwasserstoff, dann auch Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit angehalten hatte, wurde abgekühlt und mit Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es trat auch bei längerem Erwärmen auf 60° keine Trübung ein.

II. Eine Probe Urethan wurde mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne verdampft (Gasentwicklung). Der Rückstand wurde mit al-

¹⁾ Vergl. die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

koholischer Salzsäure aufgekocht, der ungelöst bleibende Salmiak über Glaswolle abgesaugt und das Filtrat durch Eindunsten im Exsiccator über Kali von Salzsäure völlig befreit. Der dunkle Rückstand wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und das Filtrat von neuem zur Trockne gebracht. Dann wurde das Produkt in wenig Wasser aufgenommen und unter Kühlung Nitritlösung zugegeben; dabei schied sich gelber Diazoessigester mit seinem charakteristischen Geruch aus. Die ätherische Lösung des Esters entwickelte auf Zusatz von Jod lebhaft Gas.

Bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen, welche im Vorstehenden beschrieben worden sind, habe ich mich der sachkundigen Hilfe meiner Privatassistenten, der HHrn. Dr. Rimele, Dr. Hofmann und Dr. Ammann zeitweilig zu erfreuen gehabt.

140. O. Fischer und P. Neber:

Beitrag zum Verhalten der Monohalogen-aniline, besonders der *ortho*-Halogen-Verbindungen.

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Es ist seit langem bekannt, daß *o*-Chlor-anilin bei manchen Reaktionen ein anomales Verhalten zeigt. Grosch¹⁾ konnte z. B. bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff keinen Sulfoharnstoff erhalten. Ferner teilte P. Friedländer²⁾ mit, daß *o*-Chlor-dimethylanilin mit salpetriger Säure keine *p*-Nitrosobase, mit Diazobenzolsulfosäure keinen Azofarbstoff liefert; auch stellte er fest, daß »alle *o*-substituierten Dialkyl-aniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden reagieren«.

Wir haben nun Versuche angestellt, ob diese Reaktionsbeeinflussung auch bei andern Reaktionen eintritt, z. B. bei der Bildung von Benzylidenverbindungen, ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Halogen-monomethyl-aniline oder auf Acet-*o*-chloranilid. Es sei hier gleich bemerkt, daß in dieser Beziehung kein erheblicher Unterschied gegenüber z. B. *m*-Chlor-anilin zu bemerken war. Die Nitrosamin-Umlagerung des *o*-Chlor-methyl-phenyl-nitrosamins gibt allerdings schlechte Ausbeuten, dies ist jedoch auch bei der *m*-Chlorverbindung der Fall, so daß man hier nur insofern von Beeinflussung reden kann, als das negative Chlor die Basizität beeinflußt.

¹⁾ B. 32, I, 1088 [1899].

²⁾ M. 19, 625 [1898].

Experimentelles.

Benzal-*o*-chloranilin. Gleiche Moleküle von reinem Benzaldehyd und *o*-Chlor-anilin wurden gemischt, wobei sich alsbald Trübung durch Wasserbildung zeigte. Man erwärmte nun auf dem Wasserbade, bis das meiste Wasser verdampft war, und fraktionierte die Masse. Die über 300° gewonnene Fraktion wurde in einer Kältemischung gekühlt und durch Reiben zum Erstarren gebracht. Die gelblich-weiße Masse brachte man auf einen Tonteller und krystallisierte sie aus Petroläther, wobei schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 33–34° erhalten wurden.

0.2057 g Sbst.: 12.2 ccm N (19° u. 734 mm).

$C_{13}H_{10}NCl$. Ber. N 6.5. Gef. 6.6.

***o*-Ozybenzal-*o*-chloranilin.** Gleiche Moleküle von Salicylaldehyd und *o*-Chlor-anilin reagieren sofort unter Wasserabspaltung. Man ließ über Nacht im Vakuum über Schwefelsäure stehen und erhielt so einen gelben Kuchen, den man zerkleinerte und mit Ligroin auskochte. Diese Lösung schied beim Erkalten zu Büscheln vereinigte gelblichweiße Nadeln ab, die sich in konzentrierter Schwefelsäure schön gelb lösten und durch Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren sehr leicht wieder in die Komponenten zerfielen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in kaltem Ligroin und schmilzt bei 79°.

0.1990 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1929 g Sbst.: 0.120 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. N 6.06, Cl 15.3.

Gef. » 6.02, » 15.38.

***p*-Oxybenzal-*o*-chloranilin.** Gleiche Moleküle *p*-Oxy-benzaldehyd und *o*-Chlor-anilin wurden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis das abgespaltene Wasser entfernt war. Die anfangs ölige Masse wird nach und nach krystallinisch. Man krystallisierte aus wenig heißem Alkohol und gewann nahezu farblose Prismen vom Schmp. 162°, die von konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe aufgenommen werden.

0.1565 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.57.

Genau so wie diese Verbindung werden noch dargestellt *o*-Nitrobenzal-*o*-chloranilin, das aus trockenem Ligroin in gelben Nadeln vom Schmp. 111° krystallisiert; die gelben Nadeln färben sich am Licht rot. Ferner *p*-Nitrobenzal-*o*-chloranilin, das aus wenig Alkohol in citronengelben Blättchen vom Schmp. 121° gewonnen wurde.

p-Anisal-*o*-chloranilin. Gleichmolekulare Mengen von Anisaldehyd und *o*-Chloranilin erhitzte man einige Stunden auf dem Wasserbad, wobei eine dicke, rötliche Masse gewonnen wurde, die man fraktionierte. Das hellgelbe, über 300° übergehende Destillat erstarrte durch Abkühlen auf -10° und Reiben mit einem Glasstab zu einer Salbe, die nach 24-stündigem Stehen völlig fest wurde. Die Krystallmasse preßte man auf Ton ab und krystallisierte sie aus vollständig trockenem Petroläther, woraus gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 58° gewonnen wurden¹⁾.

o-Oxybenzal-*o*-bromanilin. Diesen Körper gewinnt man durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen von *o*-Bromanilin und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad, Abkühlen der erhaltenen rötlichen Masse auf -10° und Reiben. Die erstarrte Masse wurde abgepreßt und aus wenig absolutem Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 84° gewonnen.

0.2026 g Sbst.: 9.3 ccm N (23° , 742 mm).

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.05.

Das ähnlich gewonnene *p*-Oxybenzal-*o*-bromanilin bildet, aus wenig Alkohol krystallisiert, gelblichweiße Nadeln, die sich am Licht intensiv gelb färben. Der Schmelzpunkt lag bei 162° .

0.2024 g Sbst.: 9.2 ccm N (22° , 742 mm).

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.0.

N-Nitroso-acet-*o*-chloranilid. Analog der von dem einen²⁾ von uns aus Acetanilid und salpetriger Säure gewonnenen Nitrosoverbindung erhielten wir die entsprechende Verbindung aus Acet-*o*-chloranilid durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in die konzentrierte, gut gekühlte Eisessiglösung, bis die Lösung grün geworden war. Man fügte nun Eisstückchen hinzu, wodurch sich ein gelbes Öl abschied, das beim Reiben nach und nach fest wurde. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt, im Exsiccator über Schwefelsäure scharf getrocknet und aus trockenem Petroläther, den man nur ganz gelinde erwärmte, umkrystallisiert. Man erhielt so schöne, große, gelbe Prismen vom Schmp. 47° . Die Substanz ist gegen Wärme sehr empfindlich.

0.0831 g Sbst.: 10.4 ccm N (17° , 736 mm).

$C_8H_7N_2O_2Cl$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.26.

¹⁾ Die Analysen dieser Substanzen sind in der Dissertation des Hrn. P. Neber »Zur Kenntnis der *o*- und *m*-Halogen-aniline«, Erlangen 1910 (E. Th. Jacob) enthalten.

²⁾ O. Fischer, B. 9, 463 [1876].

p-Nitroso-*o*-chlor-monomethyl-anilin.

14 g *o*-Chlor-anilin wurden mit 15 g Dimethylsulfat gemischt und die nach einiger Zeit eintretende heftige Reaktion durch Abkühlen gemildert. Später wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit heißem Wasser aufgekocht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Lösung mit Eis auf 0° abgekühlt. Man ließ nun verdünnte Natriumnitritlösung in kleinen Portionen zufließen und extrahierte das ausgeschiedene Nitrosamin jedesmal sofort mit Äther. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser ausgeschüttelt, darauf mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren 7–8 g hellgelbes, öliges Nitrosamin. 4.5 g des Nitrosamins wurden mit 10 g sehr konzentrierter Salzsäure bei 0° übergossen und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, dann setzte man noch 10 g Salzsäure zu und ließ 2–3 Tage stehen. Die nun abgeschiedenen, rötlichgelben Nadeln saugte man ab und wusch mit konzentrierter Salzsäure nach, wobei 1.8 g salzsaure Nitrobase gewonnen wurden. Diese Nadeln löste man in Wasser und fällte die grüne Base durch Zusatz von essigsauerm Natrium oder mit wenig Ammoniak, wobei 1.2 g lichtgrüne, schmale Blättchen gewonnen wurden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in schönen, spinatgrünen, flachen Prismen rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 131–132°. Die salzsaure Mutterlauge, die nach dem Abfiltrieren des reinen, salzsauren Salzes erhalten wurde, enthält noch etwas Nitrososalz, jedoch stark verunreinigt mit einem braungelben, schwach basischen Körper und mit salzsaurem *o*-Chlor-methylanilin. Man trennte diese in folgender Weise: Die stark salzsaure, braungelbe Lösung wurde mit 10 Vol. Wasser verdünnt, wodurch sich schon etwas braungelbe Flocken abschieden; man filtrierte hiervon ab, fällte die Basen mit Ammoniak und löste die Fällung in 5-proz. Salzsäure, wobei der braungelbe Körper meist ungelöst bleibt, während das salzsaure Salz der Nitrosobase und salzsaures *o*-Chlor-methylanilin sich auflösen. Der braungelbe Körper scheint ein Nitrokörper zu sein, er löst sich in konzentrierter Salzsäure rotgelb. Das Filtrat dieses letzteren schied auf Zusatz von essigsauerm Natrium die grüne Base ab, die dann weiter wie oben gereinigt wurde. Das *p*-Nitroso-*o*-chlor-monomethylanilin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und bildet gelbe Salze mit Mineralsäuren.

0.1907 g Sbst.: 28.0 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1854 g Sbst.: 0.1554 g AgCl.

$C_7H_7N_2OCl$. Ber. N 16.4, Cl 20.8.
Gef. » 16.5, » 20.73.

Bemerkt sei noch, daß, wenn man die Umlagerung des Methyl-*o*-chlorphenyl-nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure zu bewirken versucht, die Ausbeute an *p*-Nitrosobase erheblich geringer ausfällt.

p-Nitroso-*o*-chlor-phenol. Man erhitzte die Nitrosobase mit 20 ccm 5-proz. Natronlauge einige Minuten, kühlte ab und filtrierte in verdünnte Schwefelsäure.

Die abgeschiedene graue Masse löste man in wenig Ammoniak, schüttelte mit Tierkohle und filtrierte wieder in verdünnte Schwefelsäure, wobei das Produkt fast weiß ausfiel. Man trocknete die Substanz über Schwefelsäure, löste sie in wenig Chloroform und erhielt auf Zusatz von Petroläther schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 148°, wobei die Substanz sich vollständig zersetzte.

0.1332 g Sbst.: 0.224 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

C₆H₄N₂O₂Cl. Ber. C 45.7, H 2.54.

Gef. » 45.8, » 2.90.

p-Nitroso-*o*-brom-monomethyl-anilin. *o*-Bromanilin wurde in derselben Weise methyliert, wie *o*-Chlor-anilin. Das Methyl-*o*-bromphenyl-nitrosamin erhielt man als gelbes Öl. Dieses wurde genau so, wie oben beim Methyl-*o*-chlorphenyl-nitrosamin angegeben, mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Man erhielt braungelbe Kristalle der salzsauren Nitrosobase, die man mit Äther-Alkohol auswusch. Die aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit Natriumacetat abgeschiedenen grünen Flocken ließen sich aus wenig trockenem Benzol in schönen, blaugrünen Prismen vom Schmp. 104° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin.

0.1595 g Sbst.: 18.5 ccm N (19°, 734 mm).

C₇H₇ON₂Br. Ber. N 13.0. Gef. N 13.1

Die Ausbeute an *p*-Nitrosobase läßt auch hier zu wünschen übrig, da nur etwa 30 % Ausbeute an reiner Substanz gewonnen wurden.

p-Nitroso-*m*-chlor-methylanilin. 20 g *m*-Chlor-anilin wurden unter Abkühlung mit 20 g Dimethylsulfat gemischt. Die bald eintretende Reaktion vollzieht sich unter starker Erwärmung, die man gegebenenfalls mit kaltem Wasser lindert. Später wurde noch 15—20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Wasser aufgeköcht und etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Beim Erkalten schieden sich 5 g des schwer löslichen Sulfats des unveränderten *m*-Chlor-anilins ab. Die hiervon abfiltrierte Lösung wurde mit Eis auf 0° gekühlt, vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ist stark rot gefärbt, besonders wenn man einen Überschuß von Nitrit zusetzt. Der Ätherauszug wurde nun mehrere Male mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natron-

lauge und zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt, wobei der rote Körper meist beseitigt wird. Nach sorgfältigem Trocknen mit Chlorcalcium hinterließ der Äther beim Abdestillieren 9 g eines rötlichgelben Öles, das nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in Eis zu blättrigen Krystallen erstarrt war. Man preßte die Masse auf Ton ab, nahm mit Petroläther auf, schüttelte diese Lösung mit Tierkohle und erhielt beim Verdunsten des Petroläthers 6 g schöne, langgestreckte, nahezu farblose Tafeln vom Schmp. 37—38°.

0.1545 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 732 mm).

$C_7H_7N_2OCl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.7.

Die Umlagerung in die Nitrosobase wurde in folgender Weise ausgeführt. 3 g Nitrosamin wurden unter Kühlung mit Eis mit 10 ccm eiskalter Salzsäure übergossen, wobei, wenn das Nitrosamin rein ist, nur rötlichgelbe Färbung, im anderen Fall intensive Rötffärbung auftritt. Man ließ nun über Nacht im Eisschrank stehen, fügte am anderen Tage noch 15 ccm Salzsäure zu und ließ unter häufigem Umschütteln noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man gewann so 1.3 g feine, rötlichgelbe Nadelbüschel, die fast rein waren. In der salzsauren Mutterlauge ist viel *m*-Chlor-methylanilin neben anderen Substanzen enthalten.

Die Krystalle löste man in lauwarmem Wasser, versetzte mit Natriumacetat und gewann so mikroskopische, feine Nadeln von hellgrüner Farbe. Diese wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, scharf über Schwefelsäure getrocknet und aus reinem Benzol umkrystallisiert, wobei schöne, dunkelgrüne, schräg abgeschnittene, meist zu Sternchen vereinigte Prismen erhalten wurden, die bei 134—136° sich total zersetzen.

0.1309 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_7ON_2Cl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.4.

141. O. Fischer: Zur Kenntnis der Nitrosamin-Umlagerung mit Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Seit E. Hepp und ich vor nunmehr fast 26 Jahren (1886) die Verwandlung aromatischer Nitrosamine in *p*-Nitroso-Basen mittels alkoholischer Salzsäure beschrieben haben, sind von uns und anderen Forschern zahlreiche derartige Nitrosamine umgelagert worden. Hierbei hat sich ergeben, daß nicht immer alkoholische Salzsäure vorteilhaft ist; vielmehr ist nicht selten konzentrierte, wäßrige Salz-

säure oder mit trockenem Salzsäuregas gesättigter Eisessig vorteilhafter. Es hängt wesentlich von der Löslichkeit des salzsauren Salzes der gebildeten Nitrosobase ab, ob man alkoholische oder andere Lösungen von Salzsäure verwenden soll. Ist z. B. das salzsaure Salz der Nitrosobase in Alkohol leichter löslich als in wäßriger Salzsäure, so wird man letztere bevorzugen und umgekehrt. Aus demselben Grunde ist manchmal Eisessig-Chlorwasserstoff von Vorteil. Für die Isolierung und Reindarstellung der umgelagerten Nitrosobase eignet sich natürlich am besten ein schwer lösliches Salz, das durch seine Abscheidung Verunreinigungen durch Nebenreaktionen nicht mehr ausgesetzt ist. Es ist nämlich kaum zu vermeiden, daß sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf die umzulagernden Nitrosamine etwas Stickoxyd abspaltet, das, durch die Luft oxydiert, in Form von NO_2 die Salzsäure angreift, und das entstehende Chlor verunreinigt dann die Präparate durch die Bildung von Chlorprodukten. Beachtet man diese Verhältnisse, so kann man bei derartigen Umlagerungen mit Salzsäure leicht 80 und mehr Prozent Ausbeute erhalten.

Störende Nebeneinflüsse treten ganz besonders auf, wenn man mit Bromwasserstoff arbeitet, sei es in wäßriger oder alkoholischer Lösung. Dieser spaltet viel leichter als Salzsäure aus den Nitrosaminen die Nitroso-Gruppe ab, die dann durch den Sauerstoff höher oxydiert, aus Bromwasserstoff freies Brom erzeugt, wodurch manchmal beträchtliche Mengen bromhaltiger Nebenprodukte entstehen. Hierbei findet die Substitution zunächst in *para*-Stellung statt; ist diese besetzt, so gelingt es häufig, nach Versuchen von Hrn. Dr. P. Neber¹⁾, die Nitrosamine durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure nahezu quantitativ in die betreffenden sekundären Aminbasen zurückzuverwandeln. Dies wurde z. B. beim *p*-Chlorphenylmethyl-nitrosamin, sowie der entsprechenden *p*-Bromverbindung (auch beim Diphenyl-nitrosamin) durch konzentrierte alkoholische Bromwasserstoffsäure erreicht. Die abgeschiedenen Salze von *p*-Chlor- oder *p*-Brom-methyl-anilin resp. Diphenylamin waren tadellos rein. Ist dagegen die *para*-Stellung frei, so bilden sich neben der *p*-Nitrosobase, die oft nur schwer zu reinigen ist, immer Bromprodukte. So gab z. B. Methyl-phenyl-nitrosamin je nach den Bedingungen 15—20 % an bromhaltigen Produkten, von denen bisher aus dem schwierig zu entwirrenden Gemenge *p*-Brom-methyl-anilin, ferner dessen Nitrosamin, sowie auch einige Prozente von *o,p*-Dibrom-methyl-anilin isoliert wurden. Daneben fand sich Monomethyl-

¹⁾ Dessen Dissertation: »Zur Kenntnis der *o*- und *m*-Halogen-aniline«, Erlangen (Jacob) 1910.

anilin und *p*-Nitroso-monomethyl-anilin. Aus dem Nitrosamin des Diphenylamins wurde neben wenig *p*-Nitroso-Base auch *p,p'*-Dibrom-diphenyl-amin vom Schmp. 107—108° erhalten.

Experimentelles. (Nach Versuchen von Dr. Hans Groß.)

8 g Methyl-phenyl-nitrosamin, in 40 g trockenem Äther gelöst, wurden auf —5° abgekühlt und nach und nach unter zeitweiligem Umschütteln mit 24 g alkoholischer Bromwasserstoffsäure versetzt. (Die Bromwasserstoffsäure war durch Sättigen von absolutem Alkohol bei 0° mit Bromwasserstoff und Verdünnen mit 2 Volumen absolutem Alkohol dargestellt.) Die anfangs gelbrote Farbe der Lösung wird bald dunkelbraun, wobei Gasblasen sich entwickeln, die nach NO₂ und Brom riechen. Nach etwa 3 Stunden war ein beträchtlicher Krystallbrei von bromwasserstoffsäuren Salzen abgeschieden, der sich durch Zusatz von Äther noch vermehrte. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:3) gewaschen. Die Mutterlauge sei Filtrat A genannt. Die abgesaugten Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von bromwasserstoffsäuren Salzen des Methyl-anilins, des *p*-Nitroso-methyl-anilins und des *p*-Brom-methyl-anilins, während Dibrom-methyl-anilin darin nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Man löste das Gemisch in Wasser, setzte Ammoniak zu und extrahierte mit Äther, dessen schmutzig-braungrün gefärbten Rückstand man mit Wasserdampf destillierte. Das Destillat enthielt hauptsächlich Monomethyl-anilin und *p*-Brom-methyl-anilin, die durch fraktionierte Destillation getrennt wurden. Es wurden zwei Fraktionen von 190—195° und von 255—260° erhalten; erstere enthielt Methyl-anilin, letztere *p*-Brom-methyl-anilin, das durch Überführung in das von Wurster und Scheibe¹⁾ beschriebene Nitrosamin vom Schmp. 76° (Wurster und Scheibe fanden 74°) sowie in die Acetylverbindung vom Schmp. 99° identifiziert wurde. Als Vergleichsobjekt diente ein aus *p*-Bromanilin mit Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur gewonnenes *p*-Brom-monomethyl-anilin bezw. dessen Nitrosamin und Acetylverbindung. Die Mischproben ergaben keinerlei Schmelzpunktsdepressionen.

Die nach dem Abdestillieren der flüchtigen Basen mit Wasserdampf verbleibende, schmutzig-grüne Masse wurde ausgeäthert, die braungrüne ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und bis auf ein kleines Volumen konzentriert. Man fällte nun mit etwas Petroläther zunächst dunkle Verunreinigungen aus, die abfiltriert wurden,

¹⁾ B. 12, 1817 u. 1818 [1879].

worauf aus dem grünen Filtrat durch Zusatz von mehr Petroläther in verhältnismäßig geringer Menge ein grünes Pulver gefällt wurde, das durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin gereinigt, bei 118° schmolz und sich als *p*-Nitroso-methyl-anilin erwies¹⁾.

Aus dem Filtrat A (siehe oben) wurden der Alkohol und Äther abdestilliert und der ölige, dunkelbraune Rückstand mit 220 ccm Wasser versetzt. Hierbei entstand eine ölige Emulsion, die mit Äther aufgenommen wurde; diese enthielt neben Phenyl-methyl-nitrosamin beträchtliche Mengen von *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin vom Schmp. 76°, während aus der sauren Bromwasserstofflösung noch etwas Monomethyl-anilin, *p*-Brom-methyl-anilin und *p*-Nitroso-monomethyl-anilin gewonnen wurden, die man in der oben geschilderten Weise trennte. Die ätherische Lösung der öligen Emulsion trocknete man mit Kaliumcarbonat, verdampfte den Äther und goß den öligen Rückstand in eine Glasschale, die auf Eis gestellt wurde, wobei sich nach und nach lange, gelbliche Prismen abschieden. Letztere wurden kalt von anhaftendem Öl (Methyl-phenyl-nitrosamin) abgepreßt und mit etwas Petroläther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gewann man das *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin in farblosen, langen Prismen vom Schmp. 76°. Dasselbe war leicht löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther.

0.2068 g Sbst.: 24.3 ccm N (19°, 738 mm). — 0.1881 g Sbst.: 0.1634 g AgBr.

$C_7H_7BrN_2O$. Ber. N 13.03, Br 37.18.

Gef. » 13.05, » 37.00.

Wie bereits bemerkt, kann man derartige Nitrosamine mit besetzter *para*-Stellung durch Bromwasserstoff fast quantitativ in die sekundäre Base umwandeln. 5 g *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin wurden mit 25 g Alkohol und 25 g Äther in Lösung gebracht und nun bei 0° gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Es tritt alsbald Geruch nach Stickoxyden und Brom auf, während sich nach und nach lange, farblose Prismen des bromwasserstoffsäuren *p*-Brom-methyl-anilins abschieden, die bei 128—129° schmolzen.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Produkten betrifft, die bei der oben geschilderten Einwirkung von alkoholischer Bromwasserstoffsäure aus 8 g Methyl-phenyl-nitrosamin entstehen, so sei bemerkt, daß daraus 3.5 g *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin und 3 g des Gemisches von Methylanilin und *p*-Brom-methylanilin gewonnen wurden, während nur 0.2—0.3 g an *p*-Nitroso-methylanilin nachgewiesen wurden.

¹⁾ B. 19, 2992 [1886].

Von anderen bei dieser Reaktion entstehenden Produkten wurde oben auch das *o,p*-Dibrom-methyl-anilin erwähnt, welches allerdings sich nur in minimaler Menge bildet. Will man dieses reicher erhalten, so muß man anders verfahren. 30 g wäßrige, konzentrierte Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) werden in einer Kältemischung auf -5° abgekühlt und dazu im Verlauf von 30 Minuten 5 g Methyl-phenyl-nitrosamin zutropfen gelassen. Man läßt dabei die Temperatur nicht über $+10^{\circ}$ steigen und schüttelt mehrmals um, bis die anfangs hellrote Lösung gelbbraun geworden ist. Nach etwa 3-stündigem Stehen hört die Entwicklung von Stickoxyden und Bromdämpfen auf. Man gibt nun 200 ccm Wasser zu, wobei sich das schwach basische Dibromprodukt als scharf riechendes Öl, das mit wenig gelben Blättchen durchzogen ist, abscheidet, während die saure Mutterlauge Methyl-anilin, *p*-Brom-methyl-anilin und *p*-Nitroso-methyl-anilin enthält, die wie oben getrennt wurden.

Das scharf riechende gelbe Öl wurde mit Äther extrahiert, der beim Verdampfen ein braungelbes schmieriges Produkt hinterließ; dieses wurde durch Abkühlen und Reiben krystallinisch. Die so erhaltene halbfeste Masse preßte man ab, wobei Methyl-phenyl-nitrosamin entfernt wurde, setzte etwas schweflige Säure zu und destillierte mit Wasserdampf. Man erhielt so ein nahezu farbloses Öl, das beim Lösen in verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen vom Schmp. $48-49^{\circ}$ ergab.

0.1172 g Subst.: 5.8 ccm N (18° , 738 mm).

$C_7H_7NBr_2$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.5.

Das Produkt erwies sich als identisch mit dem von Fries¹⁾ auf anderem Wege gewonnenen *o,p*-Dibrom-methyl-anilin.

Ebenso wie die Basen, zeigten auch die platinchlorwasserstoffsäuren Salze — gelbliche kurze Nadeln aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorid — vollkommen gleiches Verhalten; sie sinterten bei ca. 210° und schmolzen unscharf bei 216° .

Auch das aus den nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten von *o,p*-Dibrom-methylanilin erhältliche, wie es scheint, noch nicht beschriebene Nitrosamin zeigte identische Eigenschaften. Zu seiner Darstellung wurde die Base in 5 Tln. konzentrierter Salzsäure gelöst, unter Abkühlen mit $\frac{1}{4}$ Tl. $NaNO_2$ in wenig Wasser nach und nach versetzt und das bei jedesmaligem Zusatz des Nitrits ausfallende gelbe Öl sofort mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther hinterließ ein schwach gelbliches Öl, das mit warmem Petroläther aufgenommen wurde. Nach tüchtigem Durchschütteln mit Tierkohle schied die Petrolätherlösung nahezu farb-

¹⁾ A. 346, 175 [1906].

lose, lange Prismen vom Schmp. 50° ab. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0.1660 g Sbst.: 13.8 ccm N (16° , 742 mm).

$C_7H_6N_2OBr_2$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.4.

Diphenyl-nitrosamin und Bromwasserstoffsäure. 5 g Diphenyl-nitrosamin, 6 g absoluter Alkohol und 30 g absoluter Äther wurden auf -10° abgekühlt und langsam mit 25 g gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann nahm man die Masse aus der Kältemischung und ließ sie einige Stunden in kaltem Wasser stehen, bis die NO_2 -Entwicklung nur noch schwach war. Es schied sich bromwasserstoffsäures Diphenylamin ab, das abfiltriert wurde (4 g). Die Mutterlauge wurde stark eingeeengt und das zurückbleibende stechend riechende Öl mit Wasser stark verdünnt. Aus der sich schmutzig grün färbenden Flüssigkeit setzte sich ein dunkelgrünes Öl ab, das nach längerem Stehen zu einem schwarzgrünen Harzkuchen erstarrte, den man im Exsiccator gut trocknete und zerkleinerte. Das so gewonnene grünliche Pulver kochte man wiederholt mit Ligroin aus, aus welchem schwach rosa gefärbte Nadelchen auskrystallisierten. Diese Krystalle wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so endlich rein in Form von langen farblosen Nadeln gewonnen, die schwach bläuliche Oberflächenreflexe zeigten und bei 107° schmolzen. Aus 5 g Diphenylnitrosamin gewann man 0.4 g der farblosen Nadeln, die sich als *p,p'*-Dibrom-diphenylamin¹⁾ ergaben.

0.1809 g Sbst.: 0.2054 g AgBr.

$C_{12}H_9NBr_2$. Ber. Br 48.3. Gef. Br 48.3.

142. O. Fischer und E. Hepp: Über die Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf *p*-Nitroso-dimethylanilin.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf verschiedene Nitrobasen und Nitroso-phenole erhielt H. v. Pechmann mit Schmitz und Seel²⁾ durch eine sehr interessante Reaktion Diamino- und Dioxy-glyoxim-*N*-phenyläther. So gewannen v. Pechmann und Schmitz aus Nitroso-dimethylanilin und Diazomethan den Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther in Form von roten Nadelchen vom Schmp. 245°

¹⁾ B. **15**, 830 [1882].

²⁾ B. **31**, 293, 296 [1898].

unter Zersetzung; v. Pechmann und Seel bemerken dazu (l.c.S. 298), daß Nitrosoverbindungen, wie z. B. Nitroso-anilin oder Nitroso-dimethylanilin, durch Jodmethyl und Kali keine Glyoximäther liefern, wohl aber Nitroso-phenol.

P. Houben und Arendt¹⁾ erhielten nun bei der Einwirkung von Jodalkylen, sowie Säure-anhydriden und -chloriden auf verschiedene Nitroso-alkylanthransäuren eine »ziemliche Reihe von roten Verbindungen«, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Wie wir schon vor mehreren Jahren gefunden haben, ist die Angabe v. Pechmanns und Seels dahin zu berichtigen, daß auch aus Nitroso-dimethylanilin, Jodmethyl und Alkali der Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther, wenn auch nur in geringer Ausbeute, entsteht.

5 g Nitroso-dimethylanilin-jodmethylat²⁾ wurden mit 200 cem kaltem Wasser übergossen, wobei nicht vollständige Lösung eintritt. Hierzu setzte man 1 g Natronhydrat in 100 cem Wasser und schüttelte kräftig durch. Die anfangs grünlichgelbe Masse wird bald mehr braungelb, später braunrot und scheidet einen dunkelroten Niederschlag ab. Nach etwa 10 Minuten wurde abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit 30-prozentigem Alkohol gewaschen und zuletzt der rote Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol-Chloroform in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schieden sich aus der tiefroten Lösung 0.3—0.4 g kurze, rote Prismen ab, die bei ca. 245° unter Zersetzung schmolzen. Sehr schön krystallisiert der Körper auch aus Pyridin in dunkelroten Nadeln.

0.1541 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 22.4 cem N (18°, 738 mm).

C₁₈H₂₂N₄O₂. Ber. C 66.25, H 6.7, N 17.2.

Gef. » 66.1, » 6.9, » 17.1.

Charakteristisch für den Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther ist die Eigenschaft, sich in Eisessig in der Kälte mit violetter, beim Erhitzen mit roter Farbe zu lösen.

¹⁾ B. 43, 3533 [1910]. ²⁾ B. 30, 933 [1897].

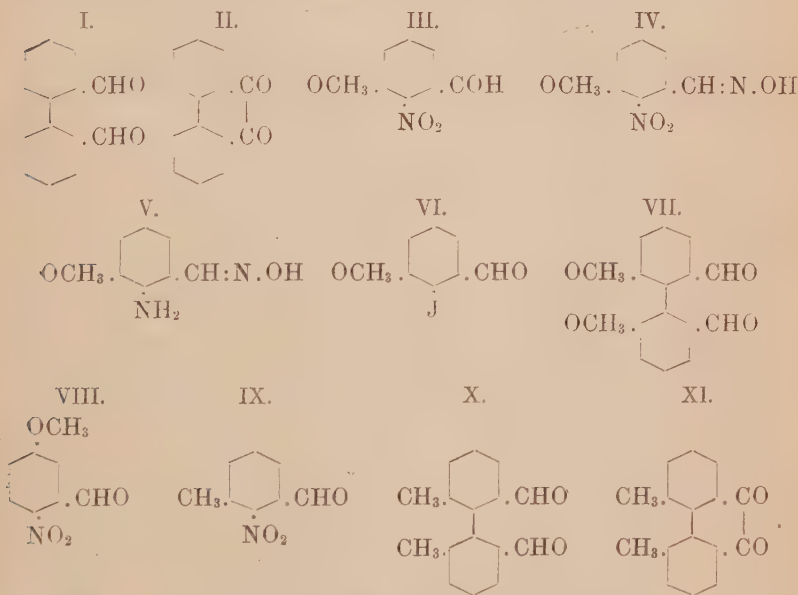
143. Fritz Mayer: Aufbau von Phenanthrenchinonen ¹⁾.

[Aus d. Chem. Labor. des Physik. Vereins u. d. Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

Gelegentlich von Versuchen, welche die Darstellung von Kohlenwasserstoffen betrafen, habe ich den Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (I) erhalten und ihn, da er nur ein Zwischenprodukt in meiner Arbeit²⁾ bildete, lediglich als Oxim gekennzeichnet. Inzwischen ist mir die Reindarstellung dieser Substanz (nach Ullmanns Vorschrift für den stellungs-isomeren Körper) mit Leichtigkeit gelungen.

Ich habe nunmehr die Einwirkung von alkoholisch-wäßriger Cyankalium-Lösung auf diesen Körper untersucht. Tatsächlich kommt auch eine Art von Benzoin-Kondensation zustande. Man erhält ein grünes, amorphes Produkt, das beim Lösen in Eisessig sofort in Phenanthrenchinon (II) übergeht.



Ein Versuch, diese Reaktion auf Methoxy-diphenyl-dialdehyde zu übertragen, ist gescheitert. Zwar ist die Darstellung eines

¹⁾ Als ich zufällig im Oktober v. J. Hrn. Professor Scholl von der Auffindung dieser Phenanthrenchinon-Synthese brieflich Kenntnis gab, erwiderte er mir, daß die gleiche Synthese von ihm im Wintersemester 1910/11 ausgeführt, aber noch nicht veröffentlicht sei.

²⁾ B. 44, 2304 [1911].

dieser Dialdehyde (VII), wenn auch in recht schlechter Ausbeute gelungen (III, IV, V, VI).

Die Verwandlung des Methoxy-nitro-aldehydes, von welchem ich zu diesem Zwecke ausging, ins Oxim (IV) erwies sich als nötig, weil schon von der Darstellung des *o*-Amino-benzaldehyds aus *o*-Nitrobenzaldehyd die Unbeständigkeit solcher Körper bekannt ist, in welchen Amino- und Aldehydgruppe benachbart sind. Zur Reduktion der Nitrobenzaldoxime war nun die Verwendung von Eisenvitriol, für die ich 3 Beispiele bringe (IV, VIII, IX), ungemein zweckmäßig und bequem. Man muß nur zur Erzielung guter Ausbeuten beachten, die Einwirkung in der Kälte vor sich gehen zu lassen, Kali oder Natron (der Hydroxylgruppe halber) zu verwenden, stets für geringen Überschuß des Alkalis zu sorgen und endlich die reduzierte Lösung mit Kohlensäure zu fällen. Auch ist es angebracht, die alkalische Lösung des Oxims zu der schon erfolgten Fällung des Eisensulfats mit Alkali zu geben. Als einzigen Übelstand muß man dann die schwerere Filtrierbarkeit des in der Kälte gebildeten Ferrihydroxydes mit in Kauf nehmen. Die Bildung des Jodids (VI) nach Sandmeyer und gleichzeitige Abspaltung des Hydroxylamin-Restes verläuft leider mit sehr schlechter Ausbeute.

Endlich habe ich diese Versuche mit einem Nitro-toluyaldehyd (IX) ausgeführt, von welchem kostbaren Produkt mir nur im ganzen 25 g zur Verfügung standen. Es gelang, über die entsprechenden Zwischenprodukte, wie bei dem Methoxyderivat, einen Dimethyl-diphenyl-dialdehyd (X) zu erhalten, welchen ich mit Cyankalium in ein Dimethyl-phenanthrenchinon (XI) verwandelte. Weitere Versuche mit diesem Körper werde ich, sobald ich wieder in den Besitz von genügenden Mengen Ausgangsmaterial gekommen bin, vornehmen.

Im Anhang teile ich noch einige Versuche mit, welche gelegentlich gemacht wurden, um aus Isophthaldehyd mittels Cyankalium Körper mit dem Gerippe des Pyrens aufzubauen. Diese Hoffnung erwies sich als trügerisch; es haben sich offenbar Oxyaldehyde gebildet, wie der Zerfall in Isophthalsäure bei der Oxydation beweist.

Einige schon in Angriff genommene Versuche mit α -Naphthochinon, die zur Synthese von Kohlenwasserstoffen dienen sollen, möchte ich mir hierdurch vorbehalten.

Endlich danke ich noch den HHrn. Leop. Cassella & Co., den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und besonders den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning für die gütige Unterstützung mit Präparaten.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Kondensation des Diphenyl-
o,o'-dialdehyds.

2.2'-Di-[phenylimido-methyl]-biphenyl (*o,o'*-Di-benzyliden-anilin), $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{CH})^2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)^{2'}$.

5 Gewichtsteile *o*-Jod-benzyliden-anilin¹⁾ wurden mit 5 Gewichtsteilen Naturkupfer C im Wasserstoffstrome im Metallbade mit aufgesetztem Luftkühler auf 160—180° erhitzt (Thermometer im Bade). Meist trat bei 170° die Umsetzung ein, welche nach wenigen Minuten vollendet war. Die im Wasserstoffstrom erkaltete Masse wurde mit Benzol ausgezogen, das Benzol wurde abgedampft und der Rückstand zur Krystallisation beiseite gestellt oder ihm sofort durch Fällen mit Ligroin das gebildete *o,o'*-Di-benzylidenanilin entzogen. Der Körper krystallisiert aus Ligroin in derben Krystallen vom Schmp. 98—99°. Es ist leicht in Methyl- und Äthylalkohol löslich, ebenso in Benzol, schwer in kaltem und leicht in heißem Ligroin.

0.1512 g Subst.: 0.4806 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₂₆H₂₀N₂ (360.18). Ber. C 86.62, H 5.60.

Gef. » 86.69, » 5.86.

Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (Formel I).

Das *o,o'*-Dibenzyliden-anilin wurde in wenig Alkohol heiß gelöst und mit Salzsäure versetzt, die heiße Lösung wurde mit Wasser gefällt. Die ausgeschiedene, dunkel gefärbte, ölige Masse erstarrte nach einiger Zeit in einer Kältemischung, schneller beim Anreiben mit einem Krystall Dialdehyd. Den Dialdehyd hatte ich in meiner früheren Abhandlung²⁾ bereits als Öl erhalten, aber dort nur in Form des Dioxims beschrieben. Er läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren, bildet dann weiße Krystalle, welche bei 67° schmelzen. Der früher bemerkte Geruch nach Benzaldehyd entstammte offenbar einer Verunreinigung, der über das Benzylidenderivat erhaltene Körper ist vollkommen geruchlos.

0.1399 g Subst.: 0.4115 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂ (210.08). Ber. C 79.97, H 4.79.

Gef. » 80.22, » 5.23.

¹⁾ B. 44, 2304 [1911].

²⁾ B. 44, 2304 [1911]; Kenner und Turner haben (Soc. 99, 2101 [1911], C. 1912, I, 244) diesen Aldehyd auf anderem Wege erhalten. Die dort befindliche Angabe, daß die Benzoin-Kondensation des Aldehyds zu Phenanthrenchinon nicht gelingt, ist unzutreffend.

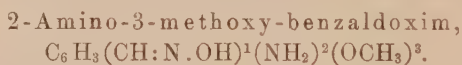
Bildung von Phenanthrenchinon (Formel II) aus Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd.

2.5 g Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd wurden mit 6.5 g Alkohol zur Lösung gebracht und mit einer Lösung von 0.4 g Cyankalium in 3.5 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen fiel eine grüne Masse aus, welche nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in Eisessig gelöst wurde. Hierbei schlug die Farbe nach orange um. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 200—202° und stieg nach weiterem einmaligen Umkrystallisieren aus Benzol auf 204—205°. Eine Vergleichsprobe eines anderen reinen Phenanthrenchinons schmolz bei 204—205°, ebenso die Mischprobe beider.

Zum weiteren Beweise der Identität wurde noch aus beiden Proben das Phenanthrenchinon-monoxim aus Chinon und Hydroxylamin-hydrochlorid dargestellt. Das Oxim, dargestellt aus reinem Chinon, schmolz bei 158°, ebenso das aus meinem synthetischen Körper gewonnene, beide unter vorherigem Erweichen; die Mischprobe schmolz ebenfalls bei 158°.

Beide Chinone lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Beide Oxime lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Zufügen von Wasser in gelb umschlug.

II. Darstellung des 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyds und Versuch zu seiner Kondensation.



m-Methoxy-benzaldehyd wurde nach Rieche¹⁾ bzw. Friedländer²⁾ nitriert. Die Trennung der isomeren Nitroprodukte geschah durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Benzol. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Benzollösung der 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (Formel III) aus. Er wurde in das Oxim (Formel IV) übergeführt.

4 g Oxim wurden mit 2 g Natronhydrat in 20 ccm Wasser gelöst und zu einer Fällung, bestehend aus 33.5 g Eisensulfat mit 10.5 g Natronhydrat in etwa 200 ccm Wasser, gegeben. Es ist Wert darauf zu legen, daß die Reduktion in der Kälte geschieht und die Flüssigkeit immer alkalisch ist. Das gebildete Ferrihydroxyd wurde abfiltriert und der Niederschlag mehrfach mit kaltem Wasser ausgewaschen. In das Filtrat samt den Waschwässern wurde Kohlensäure eingeleitet, das gebildete Amidoderivat fiel aus und betrug der Menge nach 3.3 g.

¹⁾ B. 22, 2350 [1889].

²⁾ B. 28, 1385 [1895]; vergl. auch Friedländer, Bruckner und Deutsch, A. 388, 44 [1912].

Der Körper läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 136—137°.

0.1502 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

C₈H₁₀O₂N₂ (166.12). Ber. C 57.79, H 6.06.

Gef. » 57.56, » 6.28.

2-Jod-3-methoxy-benzaldehyd (Formel VI).

2 g Amido-aldoxim wurden in ganz wenig Eisessig heiß gelöst und in 20 ccm auf —5° abgekühlte Salzsäure (1.19) gegossen. Unter Rühren ließ man eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in sehr wenig Wasser zutropfen. Die Diazolösung wurde mit Wasser verdünnt und in eine sehr konzentrierte Lösung von 5 g Jodkalium gegeben. Nach einiger Zeit wurde mit Wasserdampf abgetrieben und der übergehende, zum Teil im Kühler erstarrende Jodaldehyd in verdünnter Natronlauge (zur Entfernung mitgerissenen Jods) aufgefangen. Die Destillation dauerte einige Stunden. Die Destillate wurden ausgeäthert, der getrocknete Äther hinterließ 1 g des gesuchten Aldehyds. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 86—87°.

0.1496 g Sbst.: 0.2004 g CO₂, 0.0377 g H₂O.

C₈H₇O₂J (261.98). Ber. C 36.64, H 2.69.

Gef. » 36.53, » 2.82.

[2-Jod-3-Methoxy-benzyliden]-anilin,



1.8 g Jodaldehyd wurden mit 0.9 g Anilin etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Schmelze erstarrte und wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Körper besteht aus grauen, undeutlichen Krystallen und schmilzt bei 107—108° unter vorherigem Erweichen.

0.1536 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₁₄H₁₂ONJ (337.03). Ber. C 49.85, H 3.59.

Gef. » 50.42, » 3.80.

2.2'-Di-[phenylimido-methyl]-6.6'-dimethoxy-biphenyl, (CH₃O)⁶(C₆H₅.N:CH)²C₆H₃.C₆H₃(CH:N.C₆H₅)²(OCH₃)⁶.

3 g des Jodaldehyds wurden mit 3 g Naturkupfer im Wasserstoffstrom bei etwa 200° im Metallbade verschmolzen. Die Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen, das beim Abdampfen zurückbleibende Öl erstarrte beim Anreiben mit Alkohol. Die Masse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete braune Krystalle vom Schmp. 142°.

0.1574 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₂N₂ (420.21). Ber. C 79.96, H 5.75.

Gef. » 79.24, » 5.87.

6.6'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyd,
(CH₃O)⁶(CHO)²C₆H₃'.C₆H₃.(CHO)^{2'}(OCH₃)^{6'}.

Das Anilin-Derivat wurde in Alkohol gelöst und in der Wärme mit wenig Salzsäure versetzt. Die heiße Lösung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich Öltropfen ausschieden, welche bald erstarrten.

Der Körper ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren; er bildet weiße, sehr gut ausgebildete, derbe Nadeln und schmilzt bei 120°.

0.1540 g Sbst.: 0.4002 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄ (270.14). Ber. C 71.08, H 5.18.

Gef. » 71.19, » 5.25.

Versuch zur Kondensation vorstehenden Aldehyds.

1.2 g Aldehyd wurden mit 2 g Alkohol und 0.3 g Cyankalium in 0.7 cem Wasser gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und der Alkohol dann an der Luft abgedunstet; es hinterblieb ein zähes Öl, welches mit wenig roter Substanz durchsetzt war. Krystallisations- und Trennungsversuche sind mißlungen.

III. Reduktion des 3-Methoxy-6-nitro-benzaldoxims.

3-Methoxy-6-amino-benzaldoxim,

C₆H₃(CH:N.OH)¹(OCH₃)³(NH₂)⁶.

m-Oxybenzaldehyd wurde nach Tiemann und Ludwig¹⁾ bzw. Pschorr²⁾ nitriert, die entstandenen isomeren Nitro-methoxy-benzaldehyde mit sehr wenig Chloroform, etwa 5-mal ausgekocht. Der Rückstand war fast reiner 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd. Dieser Nitroaldehyd wurde mittels Dimethylsulfat in das Methoxyderivat (Formel VIII) verwandelt, dieses in das Oxim.

Die Reduktion des Oxims mittels Eisensulfat geschah in Bezug auf Mengenverhältnisse Bedingungen wie bei dem stellungsisomeren, oben beschriebenen Methoxynitro-benzaldoxim. Der erhaltene Körper wurde einmal aus Methylalkohol, ein zweites Mal aus Benzol umkrystallisiert. Er bildet schwach gelb gefärbte Blätter vom Schmp. 115—116° unter vorherigem Erweichen.

0.1476 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₈H₁₀O₂N₂ (166.12). Ber. C 57.79, H 6.06.

Gef. » 57.42, » 5.93.

Die Verarbeitung des Aminooxims in der im zweiten Kapitel geschilderten Weise ist infolge Mißlingens der Benzoin-Kondensation mit Methoxyderivaten unterblieben.

¹⁾ B. 15, 2052 [1882].

²⁾ B. 34, 4000 [1901].

IV. Darstellung und Kondensation des 6,6'-Dimethyl-diphenyl-2,2'-dialdehyds.

2-Amino-3-methyl-benzaldoxim, $C_6H_5(CHO)^1(NH_2)^2(CH_3)^3$.

3.6 g des aus dem zugehörigen Nitrotoluyaldehyd vom Schmp. 44° (Formel IX) entstehenden Oxims wurden mit 20 g Wasser und 2 g Natronhydrat gelöst und zu einer Mischung von 33.5 g Eisensulfat und 10.5 g Natronhydrat (beide in Wasser gelöst) in der Kälte gegeben. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydroxyd wurde mittels Kohlensäure gefällt. Es wurden 2.8 g Aminoaldoxim erhalten, welches aus Benzol oder Methylalkohol in verfilzten Nadeln kristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° .

0.1476 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.0912 g H_2O .

$C_8H_{10}N_2O$ (150.10). Ber. C 63.96, H 6.71.

Gef. » 64.08, » 6.91.

2-Jod-3-methyl-benzaldehyd, $C_6H_3(CHO)^1(J)^2(CH_3)^3$.

4.5 g Aminoaldoxim wurden in Eisessig heiß gelöst und zu 40 ccm auf -5° abgekühlter Salzsäure (1.19) gegeben. Die entstandene Suspension wurde mit 3.5 g Natriumnitrit (in sehr wenig Wasser gelöst) unter Rühren diazotiert. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und in eine sehr konzentrierte Lösung von 10 g Jodkalium gegossen. Nach kurzem Stehenlassen wurde mit Wasserdampf abgetrieben; der übergelassene Jodaldehyd wurde in verdünnter Natronlauge aufgefangen, die Destillate mit Äther aufgenommen. Der getrocknete Äther hinterließ 3 g des Jodaldehyds. Aus Methylalkohol umkristallisiert, bildet er lange, fast weiße, derbe Nadeln vom Schmp. $83-84^\circ$.

0.1596 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0456 g H_2O .

C_8H_7OJ (245.98). Ber. C 39.02, H 2.87.

Gef. » 38.96, » 2.59.

[2-Jod-3-methyl-benzyliden]-anilin,

$C_6H_3(CH:N.C_6H_5)^1(J)^2(CH_3)^3$.

2.4 g Jodaldehyd wurden mit 0.9 g Anilin unter Zufügen von etwas Methylalkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten. Es sind undeutliche Krystalle, die aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 73° schmelzen.

0.1656 g Sbst.: 6 ccm N (746 mm, 17°).

$C_{14}H_{13}NJ$ (321.03). Ber. N 4.36. Gef. N 4.19.

6,6'-Dimethyl-diphenyl-2,2'-dialdehyd (Formel X).

5 g [Jod-methyl-benzyliden]-anilin wurden mit 5 g Naturkupfer C im Wasserstoffstrom im Metallbad auf 210° erhitzt. Bei 160° machte

sich die Einwirkung durch Graufärbung des Kupfers bemerkbar. Man zog nach dem Erkalten die zähe Schmelze mit Benzol aus. Das Benzol hinterließ eine ölige Flüssigkeit, aus der sich mit Ligroin wenig eines schwarzen, amorphen Körpers fällen ließ. Wurde wiederum abgedampft und der Rückstand mit heißem Alkohol verrieben, so fiel ein gelbes Krystallpulver aus, das 6.6'-Dimethyl-2.2'-di-[phenylimido-methyl]-biphenyl. Aus Mangel an Substanz habe ich diesen Körper sofort in Alkohol suspendiert, mit wenig Salzsäure gekocht und den abgespaltenen freien Aldehyd durch Eingießen in Wasser zur Abscheidung gebracht. Er ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren und bildete dann schwach gelb gefärbte, derbe Nadeln vom Schmp. 111°.

0.1438 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ (238.11). Ber. C 80.63, H 5.93.
Gef. » 81.10, » 6.18.

Verwandlung des Aldehydes in 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon (Formel XI).

2.2 g Aldehyd wurden mit 3 g Alkohol und 0.5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Körpers aus. Die Farbe schlug beim Umkrystallisieren aus Eisessig in braunrot um. Aus Benzol erhält man braunrote Krystallblätter vom Schmp. 222—223°.

I. 0.009925 g Sbst.: 0.029702 g CO₂, 0.004800 g H₂O. — II. 0.010055 g Sbst.: 0.029930 g CO₂, 0.004790 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂ (236.1). Ber. C 81.35, H 5.12.

Gef. » I. 81.61, II. 81.18, » I. 5.42, 5.34.

Die Mutterlauge hinterließ beim Füllen mit Wasser sehr wenig eines ungefärbten Körpers.

Das Dimethyl-phenanthrenchinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe¹⁾.

Anhang. V. Versuche mit Isophthalaldehyd.

Kondensationsprodukt aus Isophthalaldehyd.

5 g Isophthalaldehyd wurden in etwa 20 g Alkohol heiß gelöst und soweit abgekühlt, daß der Aldehyd gerade noch in Lösung blieb. Sodann wurde eine Lösung von 0.8 g Cyankalium in 7 ccm Wasser hinzugefügt und die Mischung in 50° warmem Wasser eine Stunde stehen gelassen. Die ausgeschiedene rote Masse wurde filtriert und in einem Becherglas mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, ausgewaschen. Hierbei nahm die amorphe Substanz eine schwach gelbe Färbung an. Sodann wurde bei 90° getrocknet und analysiert. Der Körper war stickstofffrei.

¹⁾ Vergl. die gleiche Färbung eines *p,p*-Dimethyl-phenanthrenchinons bei Liebermann, B. 44, 1453 [1911].

I. 0.1962 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — II. 0.1552 g Sbst.: 0.3838 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — III. 0.1753 g Sbst.: 0.4331 g CO₂, 0.0796 g H₂O.



Ber. C 67.13, H 4.87.

Gef. » I. 67.46, II. 67.44, III. 67.38, » I. 4.67, II. 4.73, III. 5.08.

Der Versuch, das Molekül Wasser, welches nach der Analyse angenommen werden mußte, auszutreiben, ist gescheitert, denn

0.5205 g Sbst. verloren bei 130° nur 0.0093 g.



Nimmt man an, daß diese 1.78 % immer noch mechanisch anhaftende Feuchtigkeit sind und bringt sie in Abzug, so kann man keine befriedigende Formel aus den umgerechneten Analysenzahlen herausrechnen.

Oxydation des Kondensationsproduktes aus Isophthalaldehyd.

Die Oxydation erfolgte so, daß die zur Umwandlung von zwei Aldehydgruppen in Carboxylgruppen berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2-proz. Lösung zu dem in wenig verdünnter Natronlauge (1:10) gelösten Körper gegeben wurde. Sodann filtrierte man von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte an. Ein Teil des Oxydationsproduktes mußte der Lösung mit Äther entzogen werden. Die Substanz ließ sich in Methylalkohol lösen und krystallisierte nach Wasserzusatz bis zur eintretenden Trübung aus. Sie war schwach gelb gefärbt, löslich in Soda und schmolz gegen 320° sehr unscharf.

0.1461 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0518 g H₂O.



Gef. » 58.20, » 3.96.

Danach ist die Substanz als Isophthalsäure anzusprechen, wenn auch weitere Identitätsbeweise infolge Mangel an Material nicht möglich waren.

144. R. F. Weinland und Karl Binder: Über die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins. II. Über violette Eisenbrenzcatechin-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hatten wir über Salze einer tiefroten Brenzcatechin-ferrisäure der Formel



berichtet, welche aus Ferrisalzen und Brenzcatechin in alkalischer Lösung entstehen. Wir hatten das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz dieser Säure isoliert.

¹⁾ B. 45, 148 [1912].

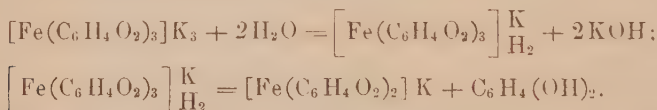
Die tiefrote Farbe der wäßrigen Lösung dieser Alkalisalze geht bei starker Verdünnung über rotviolett in violett über. Andererseits wird, wie zuerst W. Wislicenus¹⁾ beobachtete, eine durch Eisenchlorid grün gefärbte Lösung von Brenzcatechin durch Natriumacetat gleichfalls violett. Es war uns möglich, den Träger dieser Violettfärbung zu ermitteln. Es handelt sich wie bei den roten Salzen um eine Brenzcatechin-ferrisäure, die aber auf 1 Atom Eisen nicht 3 Brenzcatechinreste wie die rote Säure, sondern nur 2 enthält:



Wir haben diese Säure selbst, ferner ihr normales Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz, sodann saure Kalium- und Ammoniumsalze derselben darstellen können und außerdem einen Körper erhalten, der eine Verbindung von Ammoniumsalzen gleichzeitig der violetten und der roten Säure vorstellt.

Wir gelangten auf den beiden folgenden Wegen zu diesen Verbindungen.

1. Wie wir in der I. Abhandlung erwähnten²⁾, reagiert die wäßrige Lösung der Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure alkalisch; diese Salze sind also hydrolytisch gespalten. Da die rote wäßrige Lösung bei großer Verdünnung, bei welcher auch die Hydrolyse zunimmt, violett wird und die Violettfärbung von der neuen Säure mit zwei Brenzcatechiuresten herrührt, muß man annehmen, daß, wenn die Hydrolyse einen gewissen Betrag erreicht hat, ein Brenzcatechin-Rest aus dem Anion austritt, wobei das neue Anion der violetten Säure entsteht:



Eine auf dieser hydrolytischen Spaltung beruhende Darstellung eines violetten Salzes aus einem roten läßt sich nur beim Ammoniumsalz ausführen, da das abgespaltene Ammoniak aus der Lösung, wenn sie verdunstet oder wenn man sie erhitzt, sich verflüchtigt. Man erhält durch Erhitzen der Lösung des Ammoniumsalzes der roten Säure nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des schwerlöslichen, pulverförmigen, schwarzen Ammoniumsalzes der violetten Säure:

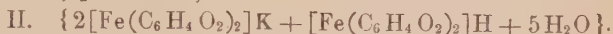
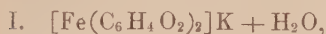


Dagegen scheidet sich das Kaliumsalz der roten Säure beim Konzentrieren seiner wäßrigen Lösung unverändert wieder aus. Um

¹⁾ A. 291, 173 [1896].

²⁾ l. c. S. 151.

daher aus diesem das Salz der violetten Säure darzustellen, muß man eine Säure hinzufügen. Wir fanden, daß hierfür Essigsäure geeignet ist, da Kaliumacetat sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Man erhält durch Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. des roten Salzes das normale Kaliumsalz der violetten Säure (I). Fügt man 3 Mol. Essigsäure hinzu, so scheidet sich ein saures Kaliumsalz (II) aus:

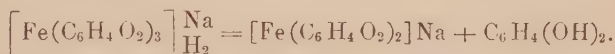


Beide Salze sind schwarz, pulverförmig.

Verfährt man ebenso beim Natriumsalz der roten Säure, so erhält man auf Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure nicht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, sondern zuerst das primäre Salz der roten Säure:



Erhitzt man aber die wäßrige Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich nunmehr infolge Austritts eines Brenzcatechin-Restes aus dem Anion das normale Natriumsalz der violetten Säure aus:



Fügt man 3 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. des Natriumsalzes der roten Säure hinzu, so entsteht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, aber ein sehr saures.

Aus dem Ammoniumsalz der roten Säure läßt sich zwar, wie oben angegeben, durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösung das normale Ammoniumsalz der violetten Säure darstellen, nicht aber durch Zusatz von 1–2 Mol. Essigsäure. Hierbei krystallisieren nämlich saure Ammoniumsalze der violetten Säure aus, die wir, weil das Verhältnis von Eisen zu Ammoniak kein glattes war, nicht weiter untersuchten. Setzt man aber 3 oder 6 Mol. Essigsäure hinzu, so erhält man ein saures Ammoniumsalz der Zusammensetzung



2. Es ist aber nicht nötig, zur Darstellung der violetten Verbindungen von Salzen der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure auszugehen, man kann sie auch vom Brenzcatechin aus mittels Ferriacetat und Alkaliacetaten gewinnen.

Aus einer Lösung von Ferriacetat, Brenzcatechin und Natriumacetat in bestimmtem Verhältnis:



scheidet sich, obgleich Alkalimetall vorhanden ist, die freie violette Säure in Form eines schwarzen Pulvers aus.

Aus Lösungen von Ferriacetat und Brenzcatechin mit wechselnden Mengen Ammoniumacetat konnten wir drei verschiedene Salze isolieren, von denen eines der violetten Säure, das andere der roten und das dritte gleichzeitig beiden Säuren angehört.

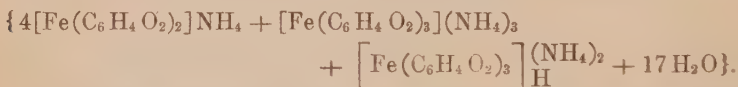
Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis



enthalten, liefern ein saures Ammoniumsalz der violetten Säure folgender Zusammensetzung:



Setzt man statt 1 Äquivalent Ammoniumacetat 7 Äquivalente hinzu, so krystallisiert zuerst ein kompliziert zusammengesetztes Salz in braunschwarzen Quadern aus, welches eine Verbindung von 4 Mol. normalem Ammoniumsalz der violetten Säure mit je 1 Mol. tertiärem und sekundärem Ammoniumsalz der roten Säure vorstellt:



Aus der Mutterlange scheidet sich hierauf das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure in sehr schön ausgebildeten, 6- oder 8-seitigen braunschwarzen Täfelchen aus.

Fügt man 12 Äquivalente Ammoniumacetat hinzu, so erhält man zunächst mehrere Krystallisationen des quaderförmigen Salzes und dann wiederum eine Ausscheidung des sekundären Ammoniumsalzes der roten Säure:



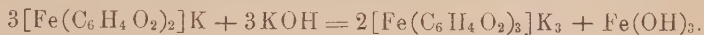
Eigenschaften der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure und ihrer Salze.

Sowohl die violette Säure als ihre Salze bilden schwarze, pulverförmige, mikrokristallinische Körper. Die freie Säure und das eine saure Ammoniumsalz ($\text{Fe} : \text{NH}_4 = 2 : 1$) sind in kaltem und heißem Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwach violett gefärbt. Die normalen Salze der Säure sind in kaltem Wasser langsam, beim Erhitzen aber schneller löslich mit tief violetter Farbe. In Alkohol sind alle diese Verbindungen unlöslich.

Die violette wäßrige Lösung eines der normalen Salze wird durch Mineralsäuren sogleich entfärbt, indem die komplexe Säure in Ferrisalz und Brenzcatechin zerfällt, welch letzteres mit Äther der Lösung entzogen werden kann.

¹⁾ in Äquivalenten s. unten S. 1121 Anm.

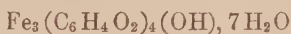
Alkalien lösen die violette Säure sowohl als ihre Salze, auch die schwerlöslichen, mit tief roter Farbe zu Salzen der Tribrenzcatechin-ferrisäure. Hierbei scheidet sich ein Drittel des Eisens der violetten Säure als Ferrihydroxyd aus, wodurch die Lösung etwas braunrot erscheint¹⁾:



Diese rote Säure bildet sich, wie wir in der I. Mitteilung ausführten²⁾, stets, wenn Brenzcatechin mit Ferrisalzen in alkalischer Lösung zusammentrifft.

Die tiefviolette Lösung eines der normalen Salze wird durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid tief grün gefärbt. Ob diese Grünfärbung identisch ist mit der gewöhnlichen Brenzcatechin-Eisenchlorid-Grünfärbung, vermögen wir nicht zu sagen.

Wir möchten hier bemerken, daß wir aus Ferriacetat und Brenzcatechin (Fe : Brenzcatechin wie 1 : 1) einen Körper darstellen konnten, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und welchem die Zusammensetzung



zukommt. Wir haben ihn noch nicht genauer untersucht.

Die violette Säure und ihre Salze enthalten sämtlich Wasser und zwar auch in den sauren Salzen nie weniger als 1 Mol. auf 1 Mol. der Säure. Wir haben beim normalen Kaliumsalz, das 1 Mol. Wasser enthält, konstatiert, daß es bei 4-wöchentlichem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser abgibt. Hieraus möchten wir den Schluß ziehen, daß dieses Wasser zum Anion gehört³⁾. Für den aus dem Anion der roten Säure beim Übergang in die violette Säure ausgetretenen Brenzcatechinrest wäre hiernach 1 Mol. Wasser aufgenommen worden.

Eigenschaften der primären und sekundären Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure.

Diese Salze zeigen wie die tertiären in der ersten Mitteilung beschriebenen Salze dieser Säure gutes Krystallisationsvermögen. Sie stellen braunschwarze bis schwarze, krystallinische Pulver dar. Die Salze sind wie auch die tertiären der roten Säure in Wasser leicht

¹⁾ Das Ferrihydroxyd ist in der Lösung so fein suspendiert, daß man es darin nur schwer bemerkt; erst beim Filtrieren der Lösung und Waschen des Filters wird es sichtbar.

²⁾ l. c. S. 150.

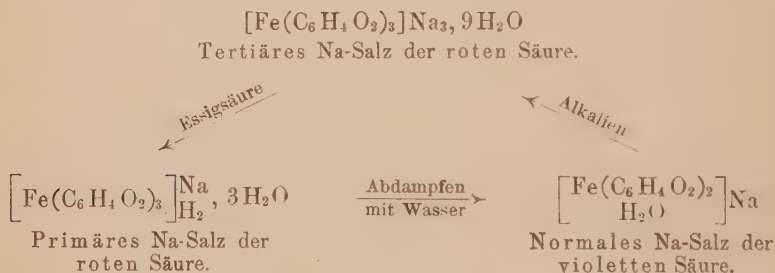
³⁾ Wir haben daher die Verbindungen im experimentellen Teil mit 1 Mol. Wasser im Anion formuliert.

löslich, aber nicht wie diese mit roter Farbe, sondern, wie wir besonders hervorheben, mit violetter Farbe. Es findet also schon beim Vorgang der Lösung weitgehende Hydrolyse und Übergang des roten Anions in das violette unter Austritt eines Brenzcatechinrestes statt. Dies geht auch daraus hervor, daß das primäre Natriumsalz der roten Säure beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung das normale Natriumsalz der violetten Säure liefert (s. oben S. 1115).

Von Alkalien werden diese Salze mit tiefroter Farbe gelöst ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd, wobei sich die tertiären Salze der roten Säure bilden.

Alkohol löst diese Salze mit violetter Farbe.

Die Übergänge der roten Salze in die violetten und umgekehrt gestalten sich bei den Natriumsalzen besonders durchsichtig, da hierbei das primäre Salz der roten Säure faßbar war. Folgendes Schema veranschaulicht dies:



Es sei schließlich noch bemerkt, daß bis jetzt sekundäre und primäre Salze von derartigen komplexen Säuren kaum beobachtet sind. Die Brenzcatechin-ferrisäuren sind in dieser Hinsicht vor den anderen ausgezeichnet.

Experimenteller Teil.

1. Violette Dibrenzcatechin-ferrisäure, $\left[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \right]_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}, \text{H}_2\text{O}$.

Zu einer Lösung von 3.9 g Brenzcatechin in 11 g Wasser setzt man eine solche von 2.2 g Ferriacetat¹⁾ und 1.4 g Natriumacetat in 7 g Wasser ($\text{Fe}:\text{Brenzcatechin}:\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O} = 1:3.5:1$).

Diese Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe von zwei Tagen eine krystallinische Kruste der violetten Säure. Man zerreibt die Kruste und wäscht den Körper mit Alkohol.

¹⁾ $\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{15}(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (1325); s. Z. a. Ch. **67**, 250 [1910].

Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleinkrystallinische Aggregate, zum Teil violett durchschimmernde, schiefwinklig abgeschnittene, längliche Blättchen. Wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefroter Farbe unter Abscheidung von Ferrihydroxyd (s. o. S. 1117).

0.3697 g Sbst.: 0.0954 g Fe_2O_3 , 0.0060 g Na_2SO_4 ¹⁾. — 0.2020 g Sbst.: 0.3496 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

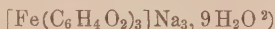
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$. (309.0). Ber. Fe 18.08, C 46.60, H 4.24.

Gef. » 18.05, » 47.20, » 4.49.

2. Primäres Natriumsalz der roten Tribrenzcatechin-

ferrisäure, $\left[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\right]_{\text{H}_2}^{\text{Na}}, 3\text{H}_2\text{O}$.

a) Man löst 6.1 g des tertiären roten Natriumsalzes



in 13 ccm Wasser und fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 1 Äquivalent) hinzu. Aus der rotviolettten Lösung scheidet sich über Schwefelsäure das primäre Natriumsalz der roten Säure allmählich aus. Man filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

b) 6.1 g des tertiären Natriumsalzes der roten Säure werden mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalenten) übergossen. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Zur völligen Umwandlung läßt man einige Stunden stehen.

c) 6.1 g des tertiären Natriumsalzes werden in 13 ccm Wasser gelöst und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalente) zugesetzt. Die Lösung liefert über Schwefelsäure das primäre Salz.

Das Salz bildet entweder (bei langsamer Abscheidung) große, glänzende, violettschwarze, rosettenförmige Krystallaggregate neben großen X-förmigen Durchkreuzungszwillingen, oder es bildet (bei rascher Abscheidung) ein violettschwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop schön ausgebildete Tafeln von rhombischem Umriß mit teilweise symmetrischer Abstumpfung der Ecken, ferner Säulchen und wie oben X-förmige Durchkreuzungszwillinge. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser mit tiefvioletter Farbe, ebenso in Alkohol.

Die Lösung in Aceton ist rotviolett.

¹⁾ = 0.53% Na. Dieser sehr kleine Natriumgehalt rührt zweifellos von einer unbedeutenden Beimengung eines sauren Natriumsalzes der Säure her.

²⁾ Wir hatten diesem Natriumsalz in der ersten Mitteilung (l. c. S. 153) 10 Mol. Wasser zugeschrieben. Durch eine erneute Verbrennung haben wir jedoch festgestellt, daß es nur 9 Mol. enthält.

0.3606 g Sbst.: 0.0468 g Fe_2O_3 , 0.1238 g Na_2SO_4 . — 0.1662 g Sbst.: 0.2150 g CO_2 , 0.0788 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Na}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (611.3). Ber. Fe 9.14, Na 11.31, C 35.33, H 4.95.

Gef. » 9.08, » 11.13, » 35.28, » 5.30.

a) 0.3267 g Sbst.: 0.0562 g Fe_2O_3 , 0.0504 g Na_2SO_4 . — b) 0.4472 g Sbst.: 0.0794 g Fe_2O_3 , 0.0716 g Na_2SO_4 . — 0.1513 g Sbst.: 0.2593 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — c) 0.4522 g Sbst.: 0.0796 g Fe_2O_3 , 0.0690 g Na_2SO_4 . — 0.1482 g Sbst.: 0.2555 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

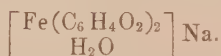
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{NaH}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ (459.0). Ber. Fe 12.17, Na 5.02, C 47.06, H 4.39.

Gef. a) » 12.03, » 5.00, » —, » —.

b) » 12.42, » 5.19, » 46.74, » 4.60.

c) » 12.31, » 4.95, » 47.02, » 4.60.

3. Normales Natriumsalz der violetten Säure,



Man dampft eine konzentrierte Lösung des unter 2. beschriebenen primären Natriumsalzes der roten Säure auf dem Wasserbad im Becherglase bis zur Trockene ein. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung ab, während an den Wandungen des Glases Brenzcatechin sich niederschlägt. Man nimmt das Salz mit Wasser auf, filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

Feines, schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen. Es ist langsam löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit violetter Farbe. Bei längerem Kochen wird die violette Lösung mißfarbig schmutzigrot. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

0.3112 g Sbst.: 0.0790 g Fe_2O_3 , 0.0679 g Na_2SO_4 . — 0.1354 g Sbst.: 0.2284 g CO_2 , 0.0434 g H_2O .

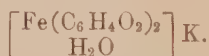
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$ (313.0). Ber. Fe 17.85, Na 7.36, C 46.01, H 3.22.

Gef. » 17.76, » 7.08, » 46.01, » 3.59.

Im Anschluß an dieses normale Salz sei noch ein saures Natriumsalz angeführt, welches aus einer Lösung von 6.1 g tertiärem Salz in 13 ccm Wasser nach Zusatz von 30 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) auskrystallisiert. Es bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

0.3931 g Sbst.: 0.1014 g Fe_2O_3 = 18.05% Fe und 0.0226 g Na_2SO_4 = 1.86% Na; hiernach verhält sich Fe:Na wie 1:0.25.

4. Normales Kaliumsalz der violetten Säure,



a) Man übergießt 5.3 g des Kaliumsalzes¹⁾ der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (533), mit 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalenten). Die Bildung des normalen Kaliumsalzes der violetten Säure

¹⁾ In der ersten Mitteilung S. 152 findet sich bei der Beschreibung der Darstellung dieses Salzes ein Druckfehler; es muß heißen »eine Lösung von 21 g festem Ätzkali in 10.0 g Wasser« statt in 100.0 g Wasser. — Wir fanden neuerdings, daß man dieses Salz bei Anwendung folgender Wasser-

beginnt sogleich, man läßt aber zur völligen Umwandlung mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Nach dem Abfiltrieren von der rotvioletten Mutterlauge wäscht man das Salz mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

b) Behandelt man dieselbe Menge des tertiären Kaliumsalzes nur mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 1 Äquivalent), so tritt vollständige Lösung ein, und das Kaliumsalz der violetten Säure krystallisiert erst aus, wenn die Lösung verdunstet (über Schwefelsäure). Die Mutterlauge bleibt tiefrot. Die Ausbeute ist schlecht.

Nach a) schwarzes, lockeres Pulver, unter dem Mikroskop feinkrystallinische Aggregate. Nach b) harte Krystallkrusten, die zerdrückt längliche, schlecht begrenzte, violett durchscheinende Täfelchen bilden. Das Salz löst sich langsam in kaltem Wasser, rasch in heißem mit tief violetter Farbe. In Alkohol ist es unlöslich.

a) 0.3368 g Sbst.: 0.0828 g Fe_2O_3 , 0.0870 g K_2SO_4 . — 0.1920 g Sbst.: 0.3093 g CO_2 , 0.0603 g H_2O . — b) 0.6622 g Sbst.: 0.1564 g Fe_2O_3 , 0.1710 g K_2SO_4 .

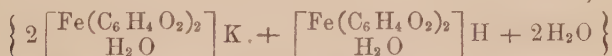
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ (329.1). Ber. Fe 16.98, K 11.90, C 43.76, H 3.06.

Gef. a) » 17.20, » 11.60, » 43.94, » 3.55.

b) » 16.52, » 11.60.

Analyse eines Salzes, welches 4 Wochen im Vakuum über Schwefelsäure gelegen hatte. 0.5026 g Sbst.: 0.1200 g Fe_2O_3 = 16.70% Fe und 0.1300 g K_2SO_4 = 11.62% K. Das Salz hatte hiernach kein Wasser verloren.

5. Saures Kaliumsalz der violetten Säure,



5.3 g des Kaliumsalzes der Tribrenzcatechin-ferrisäure werden mit 30 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) übergossen. Man läßt zur völligen Umwandlung mehrere Stunden wie beim normalen Salze (4) stehen und wäscht dann mit Alkohol.

Schwarzes Pulver, langsam löslich in kaltem, rascher in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

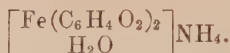
Ein diesem Salz entsprechendes Ammoniumsalz s. u. unter 7.

0.6108 g Sbst.: 0.1510 g Fe_2O_3 , 0.1088 g K_2SO_4 . — 0.1568 g Sbst.: 0.2531 g CO_2 , 0.0478 g H_2O .

mengen in sehr gut ausgebildeter Form erhält: Man löst 35 g Brenzcatechin in 75 g Wasser unter Erwärmen, fügt hierzu eine Lösung von 60 g festem Ätzkali in 60 g Wasser und hierauf eine solche von 19.8 g Ferriacetat (s. oben S. 1118) in 60 g Wasser. Von einer kleinen Menge auskrystallisierten Kaliumsalzes filtriert man ab und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol, worauf sich das Salz im Laufe einiger Stunden in reichlicher Menge ausscheidet.

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3\text{K}_2\text{H}, 5\text{H}_2\text{O}$ (985.2). Ber. Fe 17.02, K 7.95, C 43.85, H 3.58.
Gef. » 17.29, » 8.00, » 44.02, » 3.41.

6. Normales Ammoniumsalz der violetten Säure,



Man löst 9 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure¹⁾,



in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer-Kolben in 200 ccm Wasser, filtriert und erhitzt in einem Becherglase auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Während Ammoniak entweicht, scheidet sich das neue Salz aus. Es wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen. In Wasser löst es sich wie das normale Kaliumsalz der Säure (4).

0.3534 g Sbst.: 0.0938 g Fe_2O_3 . — 0.5421 g Sbst.: 8.76 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1536 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1760 g Sbst.: 0.0460 g Fe_2O_3 . — 0.1704 g Sbst.: 2.65 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.



Ber. Fe 18.14, NH_4 5.86, C 46.75, H 4.58.

Gef. » 18.57, 18.28, » 5.83, 5.61, » 46.56, » 4.24.

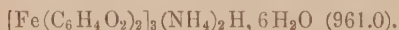
7. Erstes saures Ammoniumsalz der violetten Säure.



a) 4.5 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure werden mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) übergossen. Das rote Salz verwandelt sich schnell in ein schwarzes Pulver, die neue Verbindung, während die Mutterlauge fast völlig entfärbt wird. Nach einigen Stunden wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz ist in heißem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

b) Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung von 6 Äquivalenten Essigsäure auf 1 Mol. des Ammoniumsalzes der roten Säure (4.5 g des letzteren und 20 ccm $\frac{2}{10}$ -n. Essigsäure); man verfährt wie bei a).

a) 0.4306 g Sbst.: 0.1088 g Fe_2O_3 . — 0.7042 g Sbst.: 7.21 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— b) 0.3534 g Sbst.: 0.0888 g Fe_2O_3 . — 1.0500 g Sbst.: 10.57 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1584 g Sbst.: 0.2594 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .



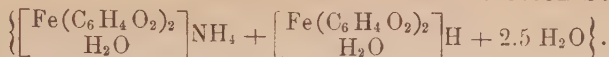
Ber. Fe 17.44, NH_4 3.75, C 44.95, H 4.72.

Gef. a) » 17.68, » 3.69, » —, » —.

b) » 17.58, » 3.63, » 44.66, » 4.45.

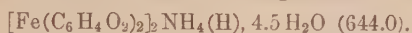
¹⁾ Siehe erste Mitteilung S. 153.

8. Zweites saures Ammoniumsalz der violetten Säure,



Man löst 3.9 g Brenzcatechin und 1.4 g käufliches Ammoniumacetat¹⁾ in 10 g Wasser und fügt zu dieser Lösung eine solche von 2.2 g Ferriacetat (s. oben S. 1118) in 7 g Wasser (Fe:Brenzcatechin:Ammoniumacetat¹⁾) = 1:3.5:1). Aus der filtrierten Lösung scheiden sich im Vakuum über Schwefelsäure Krystallkrusten aus. Man zerreibt sie, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Schwarzes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

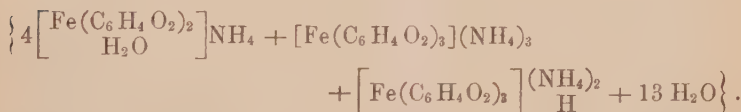
0.6012 g Sbst.: 0.1466 g Fe_2O_3 . — 0.6344 g Sbst.: 0.1560 g Fe_2O_3 . — 0.4546 g Sbst.: 3.76 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1528 g Sbst.: 0.2504 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.3120 g Sbst.: 0.0776 g Fe_2O_3 . — 0.3472 g Sbst.: 2.94 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.



Ber. Fe 17.35, NH_4 2.80, C 44.72, H 4.69.

Gef. » 17.06, 17.20, 17.40, » 2.98, 3.05, » 44.69, » 4.36.

9. Ammoniumsalz der roten und violetten Säure,



Dieses Salz erhält man aus Lösungen, welche viel mehr Ammoniumacetat, und zwar 7—12 Äquivalente, enthalten, als die Lösung, aus welcher das vorhergehende Salz sich abscheidet; das Verhältnis von Eisen zu Brenzcatechin bleibt aber dasselbe.

a) Mit 7 Äqu. Ammoniumacetat.

Man löst 11.7 g Brenzcatechin und 30 g Ammoniumacetat in 45 g Wasser und fügt eine Lösung von 6.6 g Ferriacetat in 21 g Wasser hinzu. Die violette Lösung liefert über Schwefelsäure das neue Salz in krystallinischen Krusten. Aus der Mutterlauge krystallisiert jedoch nicht mehr dieses Salz, sondern das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10) aus.

Man saugt die Mutterlauge ab und wäscht das Salz mit Alkohol.

b) Mit 12 Äqu. Ammoniumacetat.

23.4 g Brenzcatechin und 102 g Ammoniumacetat löst man in 108 g Wasser durch mäßige Erwärmung und fügt zu dieser Lösung eine solche von

¹⁾ Das käufliche Ammoniumacetat entspricht nach Berthelot (Gmelin-Kraut, 7. Aufl., I, III, 774) der Formel $2\text{CH}_3\text{COONH}_4, \text{CH}_3\text{COOH}, 3\text{H}_2\text{O}$ (268). Hiernach ist 1 Mol Ammoniak in 134 g dieses Salzes enthalten. Diese Menge haben wir bei den stöchiometrischen Angaben als 1 Äquivalent bezeichnet.

13.2 g Ferriacetat in 40 g Wasser. Diese Lösung liefert über Schwefelsäure mehrere Krystallisationen der Ammoniumsalze der roten und violetten Säure und sodann, wie Lösung a), das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10). Die erste Krystallisation besteht aus Aggregaten; später erhält man das Salz in großen, rechtwinklig vierseitigen, braunschwarzen, quaderförmigen Krystallen.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in Aceton ist violettrot.

a) 0.3290 g Sbst.: 0.0680 g Fe_2O_3 . — 0.7794 g Sbst.: 14.56 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— b) Erste Krystallisation. 0.5104 g Sbst.: 0.1042 g Fe_2O_3 . — 0.3862 g Sbst.: 7.88 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — Zweite Krystallisation. 0.4226 g Sbst.: 0.0870 g Fe_2O_3 . — 0.5648 g Sbst.: 11.22 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1426 g Sbst.: 0.2266 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

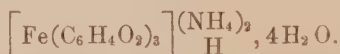
$\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_{14}(\text{NH}_4)_9(\text{H}), 17\text{H}_2\text{O}$ (2317.3).

Ber. Fe 14.47, NH_4 7.01, C 43.50, H 5.52.

Gef. a) » 14.46, » 6.74, » —, » —.

b) » 14.28, 14.40, » 7.36, 7.17, » 43.34, » 5.49.

10. Sekundäres Ammoniumsalz der roten Säure,



Bei dem vorbergehenden Salze (9) ist bereits angegeben, daß wir das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure aus den Mutterlaugen jenes Salzes erhielten. Es unterscheidet sich von diesem durch seine Krystallform; es bildet nämlich sehr gut begrenzte, 6- oder 8-seitige Tafeln. Man wäscht das Salz mit Alkohol.

Es stellt ein glänzendes Krystallpulver vor. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe.

a) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 7 Äqu. Ammoniumacetat.

0.3268 g Sbst.: 0.0530 g Fe_2O_3 . — 0.4980 g Sbst.: 9.79 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1576 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 0.2326 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.3222 g Sbst.: 0.0538 g Fe_2O_3 . — 0.5358 g Sbst.: 10.56 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

b) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 12 Äqu. Ammoniumacetat.

0.3898 g Sbst.: 0.0652 g Fe_2O_3 . — 0.4005 g Sbst.: 8.24 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3(\text{NH}_4)_2(\text{H}), 4\text{H}_2\text{O}$ (489.1).

Ber. Fe 11.42, NH_4 7.38, C 44.16, H 5.97.

Gef. a) » 11.35, 11.68, » 7.09, 7.11, » 44.41, 44.30, » 5.81, 5.69.

b) » 11.70, » 7.42, » —, » —.

Tübingen, 29. März 1912.

145. K. Langheld: Über Ester und Amide der Phosphorsäure.

III. Über Dioxyaceton- und Fructose-phosphorsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

In meiner zweiten Veröffentlichung¹⁾ über Ester und Amide der Phosphorsäure habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Metaphosphorsäure-äthylester auf Alkohole in der Wärme neben den zu erwartenden Diestern beträchtliche Mengen von Phosphorsäuremonoester des angewandten Alkohols entstehen. Ich zeigte an dem Beispiel der Glycerin-phosphorsäure²⁾, daß man diese Reaktion auch zur Darstellung von Phosphorsäuremonoestern mit Erfolg benutzen kann. Die weiteren Untersuchungen haben gelehrt, daß die Bildung von Monoestern eine regelmäßige Erscheinung bei der Anlagerung von Metaestern an Alkohole darstellt und auch in der Kälte stattfindet. Dieser Umstand gestattet, den Prozeß, mit dessen näherer Erforschung ich augenblicklich beschäftigt bin, zur Synthese von Phosphorsäuremonoestern der Zucker heranzuziehen. Es ist mir mit seiner Hilfe gelungen, Phosphorsäureester des Dioxy-acetons und der Fructose zu gewinnen. Bei Gegenwart überschüssigen Zuckers tritt nur ein Molekül Phosphorsäure ein. Im anderen Falle wird, soweit es sich bisher übersehen läßt, noch ein weiteres Molekül addiert. Mehr als zwei Phosphorsäure-Reste scheint aber auch die Fructose nicht aufzunehmen. Die Phosphorzucker wurden durch ihre gut krystallisierenden Bariumsalze und zum Teil auch durch ihre Osazone identifiziert. Es dürfte hiermit zum ersten Mal der Aufbau von Phosphorzuckern mit charakteristischen Derivaten verwirklicht sein, denn von den Neubergschen³⁾ Produkten konnten bisher keine krystallisierten Salze oder Osazone gewonnen werden. Die Aufklärung der Konstitution der dargestellten Stoffe muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Die von mir gewonnene Fructose-diphosphorsäure könnte vielleicht mit der von Young⁴⁾ und von Lebedew⁵⁾ bei der alkoholischen Gärung des Traubenzuckers beobachteten Hexose-diphosphorsäure identisch sein. Die Bedeutung der von mir erhaltenen Phosphorsäureester in Bezug auf den chemi-

¹⁾ B. 44, 2076 [1911].

²⁾ Das glycerin-phosphorsaure Barium ist inzwischen auch krystallisiert erhalten worden.

³⁾ B. 43, 2015 [1910]. Bio. Z. 23, 515 [1910].

⁴⁾ P. Ch. S. 81, 528 [1909]. ⁵⁾ B. 44, 3035 [1911].

schen Verlauf der alkoholischen Gärung beabsichtigt Hr. Geheimrat Eduard Buchner zu untersuchen.

Experimentelles.

Dioxyaceton-phosphorsäure.

0.9456 g krystallisiertes Dioxy-aceton wurden in wenig Wasser gelöst und dieses wieder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet, bis das alte Gewicht zurückerhalten war. Der so gewonnene Sirup erstarrte beim Vermengen mit 0.9 g Metaphosphorsäure-äthylester (weniger als 1 Mol.) unter starker Erwärmung, die durch Kühlung gemildert wurde, zu einem festen, amorphen Körper von rein weißer Farbe. Dieses Produkt wurde zur Entfernung von etwa nicht verbrauchtem Metaester wiederholt mit trockenem Chloroform ausgezogen. Der Rückstand löste sich klar in Wasser. Die wäßrige Lösung gab bei der Neutralisation mit Barytlauge einen geringen Niederschlag von Bariumphosphat (weniger als 0.1 g). Nach der Filtration fiel auf Zugabe des gleichen Volumens Alkohol das dioxyaceton-phosphorsaure Barium aus. Es war anfangs amorph, ging aber beim Stehen über Nacht in den krystallisierten Zustand über. Die Bariumbestimmung des ungereinigten Stoffes ergab nach dem Trocknen bei 105°:

0.1342 g Sbst.: 0.1008 g BaSO₄.

C₃H₅O₆PBa. Ber. Ba 45.0. Gef. Ba 44.2.

Zur Reinigung wurde das Bariumsalz in 50 ccm Wasser gelöst und wieder durch Alkohol gefällt. Die Barium- und Phosphorbestimmung ergab jetzt:

0.2134 g Sbst.: 0.1624 g BaSO₄, 0.0751 g Mg₂P₂O₇.

C₃H₅O₆PBa. Ber. Ba 45.0, P 10.1.

Gef. » 44.8, » 9.8.

Das Salz krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, die sich häufig zu Sternchen vereinigen. Es reduziert in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, Fehlingsche Lösung aber erst nach kurzem, vorhergehendem Erwärmen mit wenig Salzsäure. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des Salzes mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade während einer Stunde wurde ein aus wäßrigem Methylalkohol krystallisierender, osazonartiger Körper gewonnen, der bei 143° unter Braunfärbung schmolz. Leider reichte die Substanzmenge nicht zu einer Verbrennung aus. Die Substanz enthielt nach der qualitativen Analyse Phosphor.

Bei der Behandlung von 0.4 g Dioxyaceton mit 2 g Ester in gleicher Weise wurde das Bariumsalz einer Dioxyaceton-phos-

phorsäure gefällt, das äußerlich dem ersten glich, aber nach der Bariumbestimmung zwei Moleküle Phosphorsäure enthielt.

0.1567 g Sbst.: 0.1389 g BaSO_4 .

Ber. Ba 52.8. Gef. Ba 52.2.

Fructose-phosphorsäure.

2 g Fructose-Sirup wurden wie das Dioxyaceton mit 1 g Metaphosphorsäure-äthylester behandelt. Bei ungenügender Kühlung nahm die Masse leicht eine braune Färbung an. Die Aufarbeitung geschah nach denselben Prinzipien wie bei dem Dioxyaceton. An ungereinigtem, fructose-phosphorsaurem Barium schied sich 1 g ab. Es fiel zunächst amorph aus, ging aber bald in den krystallinen Zustand über. Beim Umfällen aus 50 ccm Wasser wurde es in glänzenden Blättchen erhalten. Die quantitativen Bestimmungen ergaben an der bei 105° getrockneten Substanz:

0.2563 g Sbst.: 0.1607 g CO_2 , 0.0733 g H_2O . — 0.2134 g Sbst.: 0.0551 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1196 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 17.4, H 3.1, P 7.5, Ba 33.2.

Gef. » 17.1, » 3.2, » 7.2, » 33.0.

Das Salz reduzierte Fehlingsche Lösung in der Wärme. Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat lieferte es ein Osazon, das in feinen, haardünnen Nadeln sehr voluminös ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 158°. Die quantitative Analyse ergab:

0.2165 g Sbst.: 0.3890 g CO_2 , 0.0987 g H_2O . — 0.3124 g Sbst.: 0.0752 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_4\text{P}$. Ber. C 49.3, H 5.3, P 7.1.

Gef. » 49.0, » 5.1, » 6.7.

Bei der Behandlung von 2 g Fructose unter sonst gleichen Bedingungen mit 6 g Metaester wurde ein ähnlich aussehendes Bariumsalz gewonnen, das aber die für zwei Phosphorsäurereste nötige Menge Barium enthielt. Die Analyse des umgefällten Produktes ergab:

0.1835 g Sbst.: 0.1350 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ba}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 43.7. Gef. Ba 43.4.

146. W. Madelung: Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

Für die in *ortho*-Stellung zur Amidogruppe substituierten aromatischen Amine ist die Neigung zur Bildung heterocyclischer Verbindungen charakteristisch. Diese Eigenschaft findet sich bekanntlich besonders ausgeprägt bei den *o*-Diaminen, den *o*-Amido-phenolen und *o*-Amido-thiophenolen, bei denen sie sich durch die Bildung von Anhydrobasen¹⁾ bei der Einwirkung von Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden äußert, ferner durch die Bildung von Azimiden²⁾ bzw. Diazosulfiden³⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure, schließlich bei *o*-Diaminen besonders durch Bildung von Chinoxalinen⁴⁾ infolge Kondensation mit Glyoxal und anderen α -Dicarbonylverbindungen.

Geringere Neigung für derartige Kondensationen findet man bei solchen aromatischen Aminen, die in *ortho*-Stellung durch Alkylreste substituiert sind. Immerhin sind auch bei diesen Verbindungen einige Reaktionen bekannt geworden, die den oben genannten Kondensationen vollkommen entsprechen.

So ist die von E. Bamberger⁵⁾ beschriebene Bildung von Indazol und Indazolderivaten aus *o*-Diazotoluol-Verbindungen beim Behandeln mit konzentrierter Alkalilauge ganz analog der oben erwähnten Bildungsweise von Azimiden bzw. Diazosulfiden. Ebenso entspricht die von V. Kulisch⁶⁾ angegebene Synthese des Chinolins aus *o*-Toluidin und Glyoxal bei Gegenwart von Alkali der Bildungsweise des Chinoxalins aus *o*-Phenylendiamin.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß in *ortho*-Stellung alkylsubstituierte aromatische Amine mit gleichem Erfolge auch solchen Reaktionen unterworfen werden können, die in den oben genannten Fällen zur Bildung von Anhydrobasen führen, und daß man in ihrer Anwendung ein sehr einfaches, billiges und, wie es scheint, allgemein anwendbares Mittel für die Darstellung α -substituierter Indole besitzt, für deren praktische Gewinnung man bisher wesentlich

¹⁾ A. Ladenburg, B. 8, 677 [1875]; 9, 1524 [1876]; 11, 826 [1878]; A. W. Hofmann, B. 13, 21, 1223 [1880].

²⁾ A. Ladenburg, B. 9, 219 [1876].

³⁾ P. Jacobson, A. 277, 209 [1893].

⁴⁾ O. Hinsberg, A. 337, 327 [1904]. ⁵⁾ A. 305, 289 [1899].

⁶⁾ M. 15, 276 [1894].

auf die Synthese nach Emil Fischer¹⁾ durch Chlorzink-Schmelze der Phenylhydrazone angewiesen war.

Ausgehend von *o*-Toluidin hat man bisher nur bei pyrogenen Reaktionen Bildung vom Indol und substituierten Indolen beobachtet, so beim Durchleiten von alkyliertem Toluidin²⁾ und Benzyliden-*o*-toluidin³⁾ durch ein glühendes Rohr bei der Zinkstaubdestillation verschiedener *o*-Toluidin bei der trocknen Destillation von *o*-toluido-oxalsaurem Barium⁴⁾, sowie schließlich bei der Einwirkung auf 300° erhitzten reduzierten Nickels auf Methyl- und Dimethyl-*o*-toluidin⁵⁾. Diese Darstellungsweisen sind, wenn auch theoretisch bedeutungsvoll, meist ziemlich unübersichtlich, und die Ausbeute ist gering.

Ich habe nun versucht, durch Wasserentziehung aus acylierten *o*-Toluidinen Bildung von Indolen zu erzielen. Als wasserentziehende Mittel sind dabei solche saurer Natur wie Phosphor-pentoxyd oder konzentrierte Säuren nicht anwendbar, andererseits wirken auch die Alkalihydroxyde nur verseifend, und auch durch Einwirkung von Chlorzink auf *o*-Toluide läßt sich nur spurenweise Bildung von Indolen erzielen; dagegen erhält man eine reichliche Ausbeute an α -substituierten Indolen bei der Benutzung solcher alkalischen Kondensationsmittel, die keine verseifende Wirkung ausüben⁶⁾. Als ein solches Kondensationsmittel ist z. B. das Bariumoxyd brauchbar, aus dessen Schmelze mit Acet-*o*-toluid durch Wasserdampf-Destillation annähernd 30% reines α -Methyl-indol isoliert werden konnten. Wesentliche bessere Resultate konnten aber noch bei der Schmelze mit Natriumalkoholat erzielt werden, das hier wohl die gleiche Funktion, wie das schwer zugängliche Natriumoxyd ausübt. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Reaktion glatter geht und bessere Ausbeuten ergibt, wenn man Alkoholate mit längerer Kohlenstoffkette anwendet. Wenigstens erhielt ich bei der Verwendung von Natrium-methylat nur mäßige Ausbeute, recht gute dagegen bei der Verwendung von Natriumäthylat und -amylat.

Den Mechanismus der Reaktion wird man sich wohl so erklären können, daß sich zunächst die Natriumverbindung des Toluids⁷⁾ bildet, die dann ein weiteres Molekül Alkoholat anlagert und bei der Kondensation ein Molekül Natriumhydroxyd und Alkohol wieder abspaltet.

¹⁾ A. 236, 116 [1886].

²⁾ A. Baeyer und H. Caro, B. 10, 1262 [1877].

³⁾ A. Pictet, B. 19, 1063 [1886].

⁴⁾ J. Mauthner und W. Suida, M. 7, 230 [1886].

⁵⁾ O. Carrasco und M. Padoa, R. A. L. 15, I, 699, II, 729 [1906].

⁶⁾ Das Verfahren wurde am 8. Februar 1912 zum Patent angemeldet.

⁷⁾ R. Seifert, B. 18, 1356 [1885].

Das Reaktionsprodukt ist denn auch eine Natriumverbindung des Indols, die aber durch Wasser gleich zersetzt wird.

Die Reaktion erfolgt in allen bisher untersuchten Fällen erst bei ziemlich hoher Temperatur, nämlich bei 350—360°, unabhängig davon, welches Kondensationsmittel zur Anwendung kommt und welcher Säurerest im Tolid enthalten ist.

Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Indole muß die Kondensation unter Luftabschluß ausgeführt werden, am einfachsten unter Durchleiten eines trocknen Leuchtgas- oder Wasserstoffstromes durch den Reaktionsraum.

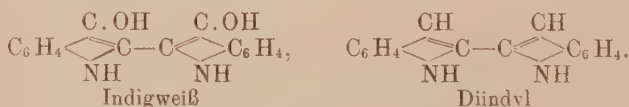
Da für die Darstellung von Alkoholat das Gleiche gilt, wird es sich unter Umständen empfehlen, beide Operationen zu kombinieren.

Während die Synthese α -substituierter Indole wie α -Methyl-indol und α -Phenyl-indol sehr leicht und in guten Ausbeuten durchführbar ist, gelang die Darstellung des Indols selber nach dieser Methode nicht.

Statt seiner erhält man aus Form-*o*-toluid die Hauptmenge des Toluidins als solches zurück, und nur der Geruch und die Fichten-spanreaktion zeigen an, daß eine wenn auch sehr geringe Indol-Bildung stattgefunden hat.

Wenn es so auch bis jetzt nicht möglich war, das einfache Indol nach diesem Verfahren zu gewinnen, so dürfte es um so mehr vom theoretischen Gesichtspunkte aus Interesse erregen, daß es durch Anwendung der Alkoholat-Schmelze auf Oxal-*o*-toluid möglich ist, das bisher noch unbekannte Diindyl darzustellen, eine Verbindung, die man als die Muttersubstanz des Indigos wird bezeichnen können.

Zwar wird seit den klassischen Untersuchungen A. Baeyers über Indigo das von ihm entdeckte Indol allgemein nicht nur als die Muttersubstanz der Indigogruppe, sondern auch als die des Indigofarbstoffes selber bezeichnet. Da aber bekanntlich Baeyer selber gezeigt hat, daß im Indigo-Molekül das Gerüst zweier Indolgruppen enthalten ist, die mit einander in α -Stellung verknüpft sind, muß jetzt als eigentliche Muttersubstanz des Indigos wohl eher eine Verbindung angesprochen werden, die aus dessen erstem Reduktionsprodukt, dem Indigweiß, durch Ersatz der Hydroxyle durch Wasserstoff entstanden gedacht werden kann.



Experimentelles.

α -Methyl-indol.

10 g Acet-*o*-toluid werden mit etwa der gleichen Menge Natriumäthylat gemischt und in einen weithalsigen Kolben von ungefähr

250 ccm Inhalt gefüllt. Durch den doppelt durchbohrten Korkstopfen werden zwei Glasrohre eingeführt, von denen das eine zum Einleiten trocknen Wasserstoffs dient, während das andere umgebogen ist und in einem kleinen Kühler ausläuft.

Der Kolben wird sodann in einem Metallbad allmählich auf 360°—380° erhitzt. Das Gemenge schmilzt und schäumt auf. Der frei werdende Alkohol und eine kleine Menge Toluidin destillieren dabei ab, welch letzteres durch Überführung in Acetoluid als solches bestimmt wurde. Wenn nach Verlauf weniger Minuten nichts mehr übergeht, läßt man den Kolben unter weiterem Einleiten von Wasserstoff erkalten und nimmt die erstarrte gelbe Schmelze in Wasser auf. Das entstandene Methylindol wird dann durch eine flotte Wasserdampf-Destillation übergetrieben. Ausbeute 60% der Theorie.

Das Produkt ist fast rein. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 59° und zeigt sich durch Mischprobe, Geruch, Fichtenspanreaktion und Pikrat als identisch mit auf andere Weise gewonnenem Methylindol.

α -Phenyl-indol.

Es entsteht in gleicher Weise, wenn statt Acet-*o*-toluid Benz-*o*-toluid zur Anwendung kommt. Die Schmelze wird mit Wasser zersetzt und das im Wasser unlösliche Produkt abgesaugt.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Auskochen mit Tierkohle zeigte es scharf den Schmp. 187°. Ausbeute des einmal umkrystallisierten Produkts 60% der Theorie. Die Substanz zeigte außer dem Schmelzpunkt die von A. Pictet¹⁾ beschriebenen Eigenschaften des α -Phenylindols.

Alkoholat-Schmelze des Form-*o*-toluids.

Die Schmelze, die in der gleichen Weise ausgeführt wurde, zeigte, daß die bei dem vorher beschriebenen Schmelzen nur als Nebenreaktion erfolgende Bildung von Toluidin hier die Hauptreaktion ist. Oberhalb 350° ging eine reichliche Menge eines Öles über (ca. 70% der Ausgangssubstanz), das scharf bei 197° siedete und sich durch sein bei 110° schmelzendes Acetylderivat als *o*-Toluidin erwies. Die Lösung der Schmelze zeigte Indol-Geruch und gab auch die Fichtenspanreaktion, doch konnte kein Indol isoliert werden.

α, α' -Diindyl.

Da bei der analog den vorigen Beispielen erfolgenden Synthese des Diindyls die Kondensation im Molekül des Oxal-*o*-toluids

¹⁾ B. 19, 1063 [1886].

zweimal erfolgen muß, ist die Ausbeute natürlich wesentlich geringer als bei einfachen Indolen, und es machte anfangs überhaupt einige Schwierigkeiten, greifbare Mengen des Körpers zu isolieren, da wegen der schweren Schmelzbarkeit und der relativ hohen, zur Durchführung der Reaktion nötigen Temperatur die Substanz außen verkohlte, bevor im Innern des Gefäßes die Kondensation eingetreten war. Die Schwierigkeit konnte schließlich dadurch überwunden werden, daß als Kondensationsmittel Natriumamylat zur Anwendung kam, das noch ein wenig freien Amylalkohol enthielt.

Eine geeignete Darstellungsmethode ist die folgende.

In einem weithalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt, durch dessen dreifach durchbohrten Korkstopfen ein Glasrohr zum Einleiten von Wasserstoff und ein aufrechter sowie ein kleiner absteigender Kühler eingeführt sind, werden 4 g Natrium in überschüssigem, trockenem Amylalkohol gelöst. Dann wird unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes der Amylalkohol am absteigenden Kühler abdestilliert, bis sich ein fester Kuchen des Amylats, das aber immer noch freien Alkohol enthält, am Boden des Gefäßes abgesetzt hat. Nunmehr werden durch den aufrechten Kühler 10 g Oxal-*o*-toluid — d. i. etwas weniger als 1 Mol auf 4 Mole Alkoholat — eingetragen und unter weiterem Durchleiten von Wasserstoff etwa 5 Minuten lang auf dem Metallbad am aufsteigenden Kühler auf 360–380° erhitzt und schließlich der freie Amylalkohol abdestilliert. Das anhaltende Schäumen rührt von der Zersetzung des überschüssigen Amylats her. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit Wasser versetzt, zur schnelleren Zersetzung der Natriumverbindung noch einmal erwärmt, und nach dem Erkalten das freie Diindyl von der stark nach Indol riechenden Mutterlauge abgesaugt.

Es wird mit etwas Alkohol gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 15–20% der Theorie.

0.0956 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 16.80 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₆H₁₂N₂ (232). Ber. C 82.76, H 5.17, N 12.07.

Gef. » 82.22, 82.71, » 5.23, 5.36, » 11.80.

Das Diindyl ist eine fein krystallisierte, gelbliche, in reinem Zustande in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, die gegen 300° unter vorher beginnender Zersetzung schmilzt. Im übrigen zeigt es ein Verhalten, das dem der übrigen Indole völlig entspricht. Mit Pikrinsäure erhält man aus Alkohol ein schönes, dunkelbraunes, violettschimmerndes Pikrat in verfilzten Nadelchen, in dem 2 Mole Pikrinsäure auf 1 Mol Diindyl fallen. Ein mit einer Lösung der Substanz getränkter Fichtenstab färbt sich im Salzsäuredampf sofort blauschwarz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz orangefarbig. Charakteristisch ist die sofort auftretende rote Farbe, die man erhält, wenn man eine Eisessiglösung des Diindyls mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Pikrat. 0.3 g Diindyl werden in 20 ccm Alkohol gelöst und eine konzentrierte Lösung der doppelten Menge Pikrinsäure hinzugegeben. Das Pikrat scheidet sich in Form feinsten Nadelchen aus, die sich bei 178° zersetzen.

0.1340 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₁₄N₈ (690). Ber. C 48.70, H 2.61.

Gef. » 48.90, » 2.87.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß beim Zusammenbringen von Lösungen des Diindyls mit solchen von Schwermetallsalzen Farbreaktionen eintreten, die vielleicht auf die Bildung von Komplexverbindungen des Diindyls hindeuten. So tritt mit Eisenchloridlösung Rottfärbung ein, mit Kupferacetat Gelbfärbung. Eine eventuelle Komplexbildung wäre aus dem Grunde interessant, weil sich vielleicht wegen der im Diindyl vorkommenden Verknüpfung zweier Pyrrolgruppen Beziehungen zu den wichtigen Komplexverbindungen des Chlorophylls und Hämins werden finden lassen.

Es erscheint nämlich, wie besonders von R. Willstätter¹⁾ hervorgehoben wird, nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Anordnung auch bei den substituierten Pyrrolen vorkommt, die gewissermaßen das Gerüst der komplizierten Moleküle des Chlorophylls und Hämins bilden. Wenn hier, wie von Willstätter angenommen wird, nur die stickstoffhaltigen Gruppen im Molekül zur Verfügung stehen, um das Metall, nämlich Magnesium bzw. Eisen, mit Haupt- und Nebenvalenzen zu binden, wobei die Beständigkeit der komplexen Verbindungen als eine Folge der mit dem Metallatom gebildeten Ringe erscheint²⁾, so dürfte es wohl eine lohnende Aufgabe sein, zu ermitteln, ob auch in einer synthetisch erhaltenen Verbindung durch Verknüpfung zweier Pyrrol- bzw. Indolgruppen, die bei den unverknüpften Komponenten nur geringe Befähigung zur Bildung von Metallverbindungen und Komplexen wesentlich erhöht wird.

Andeutungen für die Existenz komplexer Metallverbindungen des Diindyls sind mehrfach vorhanden. So scheinen solche vorzuliegen in den Metallverbindungen, die bei weitgehender Reduktion des Indigos³⁾ mit Zinn und Salzsäure entstehen und beim trocknen Erhitzen oder bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure Indol liefern. Etwas ähnliches liegt vielleicht auch vor bei einem noch nicht näher untersuchten krystallinischen Produkt, das ich bei der Chlorzinkschmelze des Diacetyl-osazons erhielt, und das entsprechend der

¹⁾ B. 42, 3985 [1909]; R. Willstätter und H. Fritzsche, A. 371, 48 [1909].

²⁾ Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, II. Auflage, Braunschweig 1909.

³⁾ A. Baeyer, B. 1, 17 [1868]; A. Suppl. 7, 56 [1870].

Emil Fischerschen Indol-Synthese aus Phenylhydrazonen Diindyl hätte sein sollen, aber eine zinkhaltige Verbindung war, die vom Zink auf einfache Weise nicht getrennt werden konnte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Sie soll sich einerseits auf eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des Diindyls erstrecken, andererseits zur Gewinnung weiterer Indolderivate nach dem beschriebenen Verfahren dienen.

147. Otto N. Witt und Eduard Kopetschni: Studien über Abkömmlinge des Azobenzols.

(Eingegangen am 27. März 1912.)

Die nachstehenden Untersuchungen sind hervorgegangen aus einer Nachprüfung der vorhandenen Methoden zur Herstellung des Diamino-azobenzols oder »Diphenins«, welches zu anderen Versuchen bestimmt war.

Als geeignete Methode zur Gewinnung der genannten Base wurde die Reduktion von Dinitro-azobenzol erkannt, welches letztere durch Oxydation von *p*-Nitranilin mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhalten werden kann, von denen wir dem Ammoniumpersulfat den Vorzug gaben. Wir verfahren in folgender Weise:

50 g *p*-Nitranilin werden in einem Gemisch von 125 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 550 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung werden bei einer Temperatur von 40—45° allmählich 175 g Ammoniumpersulfat eingetragen. Es scheidet sich ein bräunlich-gelber Niederschlag aus, welcher nach 24 Stunden abfiltriert wird. Er wird dann zweckmäßig mit Wasserdampf behandelt, wobei 5—6 g eines weißen Körpers übergehen. Derselbe erwies sich als *p*-Dinitro-benzol.

Seine Menge kann durch Anwendung höherer Temperatur und einer größeren Menge Schwefelsäure gesteigert werden. Ja, man kann es sogar zu dem Hauptprodukt der Reaktion (75—77% der Theorie) machen, wenn man entweder eine Lösung von *p*-Nitranilin in konzentrierter Schwefelsäure zu einer erwärmten Lösung von Ammoniumpersulfat hinzutropfen läßt oder, unter Beibehaltung der oben gegebenen Vorschrift, bei schwacher Erhöhung der Persulfatmenge 0.3 g Silbernitrat als Katalysator zusetzt. Für uns hatte die Gewinnung dieses Körpers nur ein nebensächliches Interesse, das Verfahren (welches in gleicher Weise auch für die Herstellung von *o*-Dinitro-benzol aus *o*-Nitranilin anwendbar ist) ist aber zweifellos viel bequemer als die Abscheidung der Isomeren des *m*-Dinitro-benzols aus den Mutterlaugen der direkten Darstellung dieses letzteren und wohl auch einfacher, als die

von Bamberger¹⁾ ausgearbeitete Oxydation des Nitroso-nitro-benzols mit Hilfe von Salpetersäure.

Der nach dem Abtreiben des Dinitrobenzols verbleibende Rückstand (43—44 g) kann ohne weiteres der Reduktion zu Diaminoazobenzol unterworfen werden.

Allerdings ist das in der beschriebenen Weise erhaltene Produkt nicht einheitlich. Es besteht aus einem Gemisch von Dinitroazobenzol und Dinitro-azoxybenzol im Verhältnis von etwa 1:3. Diese Tatsache hat an sich nichts auffallendes, denn die Oxydation des *p*-Nitranilins ist in ihren Einzelheiten bereits durch Bamberger erforscht worden, welcher allerdings nicht Persulfat in schwefelsaurer Lösung, sondern das Carosche Reagens, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate entstehende Sulfomono-persäure, benutzte. Neben dem bei unserer Arbeitsweise nicht entstehenden *p*-Nitroso-nitro-benzol erhielt er *p*-Dinitro-benzol in geringen Mengen und als Hauptprodukt Dinitro-azoxybenzol. Bei unserer Arbeitsweise tritt an Stelle der fehlenden Nitrosoverbindung das aus ihr durch die Einwirkung auf noch unverändertes *p*-Nitroanilin entstehende Dinitro-azobenzol.

Die Trennung des Azo- und des Azoxy-Körpers durch Krystallisation aus Lösungsmitteln ist äußerst schwierig, da die beiden Komponenten des Rohprodukts Mischkrystalle zu bilden scheinen. Immerhin führt die Krystallisationsmethode bei einiger Geduld zum Ziel. Es ist uns gelungen, bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel sowohl das Dinitro-azobenzol als auch das Dinitro-azoxybenzol in reinem Zustande zu gewinnen. Das erstere bildet scharlachrote Nadeln von genau dem Aussehen des sublimierten Alizarins und vom Schmp. 222°. Das Dinitro-azoxybenzol stellt citronengelbe Krystalle vom Schmp. 193° dar. Das ursprüngliche Gemisch schmolz bei 196°.

Zur genaueren Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung eines derartigen Gemisches ist die Krystallisations-Methode nicht geeignet. Dagegen gelingt die Feststellung des Mengenverhältnisses der Komponenten dadurch, daß man das ursprüngliche Gemisch mit der 10—15-fachen Menge wasserfreier Schwefelsäure (dem sogenannten Monohydrat H_2SO_4) etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei bleibt das Dinitro-azobenzol unverändert, während das Dinitro-azoxybenzol durch Umlagerung in eine Oxyazo-Verbindung verwandelt, zum Teil wohl auch weiter angegriffen wird. Beim Eingießen der roten Lösung in Wasser wird ein rotbrauner Niederschlag erhalten, aus dem verdünnte Natronlauge die Umsetzungsprodukte des

¹⁾ B. 36, 3810 [1903].

Dinitro-azoxybenzols mit roter Farbe herauslöst, während das Dinitro-azobenzol zurückbleibt und nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und zur Wägung gebracht werden kann. Auf solche Weise haben wir das oben angegebene Verhältnis der Komponenten unseres Rohmaterials für die Herstellung von Diamino-azobenzol festgestellt.

Zur Darstellung von reinem Dinitro-azobenzol in größeren Mengen dürfte dieses Verfahren wohl nicht das günstigste sein. Dagegen kann unser gemischtes Rohprodukt sehr wohl zur Herstellung von reinem Dinitro-azoxybenzol benutzt werden, für welchen Zweck man es, wie schon Werner gefunden hat¹⁾, bloß mit rauchender Salpetersäure zu behandeln braucht. Diese oxydiert die vorhandene Azo-Verbindung zu dem Azoxy-Körper.

Wenn das beschriebene Gemisch dazu dienen soll, Diamino-azobenzol — die von Laurent und Gerhardt²⁾ entdeckte und von ihnen als »Diphenin« beschriebene, farbenprächtige Base — darzustellen, so ist die vereinheitlichende Vorbehandlung mit Salpetersäure überflüssig, denn beide Komponenten werden durch milde Reduktionsmittel gleichmäßig in das genannte Produkt verwandelt. Als weitaus das beste Mittel dieser Art erwies sich uns das Natriumsulfhydrat.

30 g des Gemisches werden in einer Mischung aus 50 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser suspendiert und mit 70 ccm einer Natriumsulfhydratlauge von 44 % versetzt. Die Mischung färbt sich vorübergehend tiefblau, später schwarz und gerät durch Selbsterwärmung ins Sieden. Zum Schluß wird auf dem Wasserbade erwärmt, die Farbe wird orange, und es scheidet sich das gebildete Diamino-azobenzol in Krystallen aus, welche durch Zusatz von Wasser vermehrt werden. Das abfiltrierte Produkt wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei etwa 1 g einer braunschwarzen Substanz zurückbleibt, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. Die salzsaure Lösung wird am besten durch Zusatz starker Salzsäure gefällt und liefert dabei das Chlorhydrat des Diamino-azobenzols in schimmernden, rot-violetten Krystallen. Ausbeute 25 g.

Aus diesem Salz kann die Base freigemacht werden. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in orangegelben großen Prismen mit blauem Flächenschiller, welche den Krystallen des Monoamino-azobenzols sehr ähnlich sind. Schmp. 250—251°.

0.2072 g Sbst.: 0.5148 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.88, H 5.70.

Gef. » 67.76, » 5.86.

¹⁾ B. 32, 3256 [1889]. ²⁾ A. 75, 75.

Bekanntlich bildet diese Base zwei Reihen von Salzen, von welchen die einsäurigen in Lösung smaragdgrün, die zweisäurigen rosenrot gefärbt sind. Nur die letzteren haben wir in fester Form krystallisiert in Händen gehabt. Für das Chlorhydrat findet sich in der Literatur die Angabe, daß seine Krystalle grün schillernd seien, was aber auf der Gegenwart einer geringen Verunreinigung beruht; im reinen Zustande ist dieses Salz violett. Dagegen bildet das Sulfat ganz blaß rosarote, fast weiße, feine Krystalle. Es zeichnet sich durch große Schwerlöslichkeit aus, welche der des Benzidin-sulfats nahekommen dürfte.

Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid liefert die Diacetylverbindung, welche aus Eisessig in schönen, orangegelben Prismen krystallisiert. Diese enthalten 2 Mol. Krystall-Essigsäure, welche bei 140° entweicht, wobei die Krystalle glanzlos und fahlgelb werden. Sie schmelzen dann bei $295-296^{\circ}$.

0.5552 g der Essigsäure-Verbindung verloren bei 140° 0.1605 g = 28.91 %.
Ber. für $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: 28.84 %.

0.2096 g Sbst. (bei 140° getr.): 0.4970 g CO_2 , 0.1054 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 64.83, H 5.44.

Gef. » 64.67, » 5.62.

Bei der Reduktion mit alkoholischer Zinnchlorürlösung erleidet diese Acetylverbindung keine Semidin-Umlagerung, sondern sie zerfällt glatt in Acetyl-*p*-phenylendiamin.

Bei der Darstellung des Diamino-azobenzols tritt, wie oben erwähnt, zunächst eine tiefblaue Färbung auf, welche später wieder verschwindet. Die Substanz, welche als Zwischenprodukt entsteht und diese Färbung verursacht, ist bekannt. Sie ist nämlich der zuerst von Frl. J. Lermontoff¹⁾ beobachtete und von ihr als Dinitro-hydrazobenzol angesprochene Körper, welcher später von vielen Forschern aufs neue bearbeitet und in der verschiedensten Weise interpretiert worden ist, bis endlich Werner und Stiasny²⁾ die vielen widersprechenden Angaben über diesen Körper kritisch sichteten und die Lermontoffsche Annahme endgültig als richtig erwiesen. Die Substanz ist im freien Zustande eigelb, in alkalischer Lösung aber prachtvoll blau gefärbt und durch diese Farbenerscheinung ungemein auffallend. Da sie sowohl aus dem Dinitro-azobenzol, als auch aus dem Dinitro-azoxybenzol bei gelinder Reduktion entsteht, so wird mit ihrem Auftreten das ursprünglich in Arbeit genommene Gemisch einheitlich, und das schließlich erhaltene Diamino-azobenzol ist nur das Ergebnis einer weiteren Umwandlung des bereits einheitlich vorhandenen Zwischenprodukts.

Wenn auch heute keine Gründe mehr vorhanden sind, an der Richtigkeit der Auffassung des erwähnten Zwischenprodukts als

¹⁾ B. 5, 234 [1872]. ²⁾ B. 32, 3264 [1889].

Dinitro-hydrazobenzol zu zweifeln, so erscheint es doch bei einiger Überlegung als auffallend und fast paradox, daß bei der Weiterwirkung eines Reduktionsmittels auf einen nitrierten Hydrazokörper als schließliches Endprodukt ein amidierter Azokörper entsteht. Es schien uns von Interesse, die Gründe, welche hierfür maßgebend sind, näher zu erforschen, und dies war die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung, welche uns schließlich zu Ergebnissen geführt hat, die wir in keiner Weise voraussehen konnten. Unsere Arbeit war vollständig abgeschlossen, und wir waren lediglich mit der Nachprüfung einzelner Punkte für die beabsichtigte Veröffentlichung beschäftigt, als wir auf die Arbeit von Green und Bearder¹⁾ aufmerksam wurden, welche ein dem unserigen nahe verwandtes Thema behandelt und in einigen der mitgeteilten Resultate mit unseren Ergebnissen sich deckt; wir werden dies an den betreffenden Stellen hervorheben.

Die aus dem angeführten Grunde unternommene genauere Untersuchung des Dinitro-hydrazobenzols hat uns gezeigt, daß dieser Körper, wenn auch im reinen Zustande beständig, doch zweifellos als eine Substanz von überaus labilem Gleichgewicht bezeichnet werden muß, welche ein Bestreben zu einer Umgruppierung der einzelnen Teile ihres Moleküls besitzt, wie es wohl selten in gleich hohem Maße vorkommen dürfte. Diese Substanz ist daher geneigt, mit den verschiedensten Reagenzien in Wechselwirkung zu treten, wobei immer neue Konstellationen entstehen, von denen diejenigen, welche wir näher untersucht haben, im Nachfolgenden geschildert werden sollen.

Für unsere Untersuchungen gebrauchten wir größere Mengen dieses Dinitro-hydrazobenzols; es sei daher zunächst das von uns etwas vereinfachte, in seinen Grundzügen schon früher bekannte Verfahren zu seiner Darstellung kurz beschrieben.

Bei unseren vielfach wiederholten Darstellungen sind wir teilweise von reinem Dinitro-azoxybenzol, teilweise auch von dem ursprünglichen Gemisch desselben mit Dinitro-azobenzol ausgegangen.

Das Verfahren ist für beide Rohmaterialien ganz genau dasselbe.

100 g des einen oder des anderen Ausgangsmaterials werden in 750 ccm Aceton suspendiert und mit einer Lösung von 80 g festem Ammoniumhydrosulfid in 250 ccm Wasser versetzt. Unter stürmischer Reaktion bildet sich Dinitro-hydrazobenzol, welches sich in Form seiner bereits von den früheren Autoren beschriebenen Aceton-Verbindung grobkristallinisch ausscheidet. Die Krystalle werden ab-

¹⁾ Soc. 1911, 1960.

filtriert, eine weitere Menge des Produktes kann aus der Acetonlösung durch Wasserzusatz erhalten werden. Die abfiltrierte und mit Alkohol nachgewaschene Substanz wird bei 100° getrocknet, wobei das Aceton, welches übrigens zum Teil schon durch die Alkohol-Waschung abgespalten worden war, entweicht. Der Rückstand ist das gesuchte Dinitro-hydrazobenzol, welches, wie schon von Janowsky¹⁾ empfohlen wurde, zur Beseitigung geringer Mengen hartnäckig anhaftenden Schwefels zweckmäßig nochmals mit wenig Aceton ausgekocht und abermals getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt etwa 98% der Theorie.

Das Natriumhydrosulfid, welches wir für die Gewinnung von Diaminoazobenzol als das bequemste Reduktionsmittel erkannt haben, ist für die Herstellung des Hydrazokörpers nicht verwendbar, weil es denselben sofort weiter umwandelt. Aus diesem Grunde muß es durch das viel milder wirkende Ammoniumhydrosulfid ersetzt werden.

Das Dinitro-hydrazobenzol bildet in der Form seiner Aceton-Verbindung schimmernde, blaßgelbe, unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erkennbare Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen Teil, bei 100° rasch ihren Gesamtgehalt an Aceton verlieren; die Verbindung erscheint dann immer noch krystallinisch, aber ihre Farbe wird tief reingelb. Der unstabile Charakter der Substanz läßt ein häufiges Umkrystallisieren bedenklich erscheinen und ist wohl auch der Grund, weshalb der Schmelzpunkt von verschiedenen Beobachtern innerhalb erheblicher Grenzen wechselnd gefunden worden ist. Unser Präparat schmolz gewöhnlich bei 239° unter lebhafter Zersetzung. Erhitzt man bei Bestimmung des Schmelzpunktes sehr langsam, so tritt eine gewisse Zersetzung schon vor dem Schmelzen ein, und der Schmelzpunkt wird niedriger gefunden. Den Schmelzpunkt der bereits bekannten Acetylverbindung, welcher in der Literatur zu 189° angegeben wird, fanden wir bei 192°.

Die auffallendste Eigenschaft des Dinitro-hydrazobenzols besteht in seiner Fähigkeit, sich in den Lösungen von Alkalien mit prachtvoll tiefblauer, freilich an der Luft durch Oxydation bald verschwindender Farbe zu lösen. Es hat so ausgesprochene saure Eigenschaften, daß sich seine Salze sogar in fester Form als schwarze Krystalle erhalten lassen, wie schon Werner beobachtet hat. Über die Ursache dieser Salzbildung und die Stellung der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome finden sich in der Literatur sehr verschiedene Anschauungen. Während Werner, dessen Ansicht wir teilen, die Substanz als normale Hydrazo-Verbindung auffaßt, deren Imidwasserstoff-Atome durch die Gegenwart von Nitrogruppen sauren

¹⁾ M. 6, 16.

Charakter erlangt haben, wie dies auch bei anderen Iminbasen, z. B. den nitrierten Diphenylaminen, beobachtet worden ist, glauben andere Forscher die Fähigkeit der Salzbildung nur durch Annahme einer besonderen Konstitution für die Substanz erklären zu können. Die von Janowski¹⁾ für diesen Körper eigens geschaffene Klasse der »Azonitrolsäuren« kann, nach Untersuchungen von Werner und Stiasny²⁾ nicht aufrecht erhalten werden. Auch die in neuerer Zeit von Freundler und Béranger³⁾ vorgeschlagene, von Green⁴⁾ adoptierte und von Grandmougin⁵⁾ für einen analogen Körper befürwortete chinoide Konstitutionsformel:



ist, wie wir auf Grund unserer Beobachtungen sogleich zeigen werden, unhaltbar, obwohl diese auf den ersten Blick das Verhalten bei der Reduktion zu Diamino-azobenzol besser zu erklären scheint, als die Formel eines Dinitro-hydrazobenzols es tut.

Von den vielen verschiedenen Umsetzungen des Dinitro-hydrazobenzols, welche wir im Verlaufe dieser Untersuchung studiert haben, ist für die Entscheidung der Frage nach seiner Konstitution keine so instruktiv, wie die

Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols,

welche wir daher zuerst besprechen wollen.

Auf Grund einiger Vorversuche wurde für die Methylierung das nachfolgende Verfahren ausgearbeitet:

5 g Dinitro-hydrazobenzol werden in einem Gemisch aus 50 ccm Aceton, 40 ccm Wasser und 10 ccm 50-prozentiger Kalilauge gelöst, mit 12 ccm Dimethylsulfat versetzt und auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Die blaue Farbe der Flüssigkeit schlägt rasch in rot um. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und zunächst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Produkt (5.2 g) bildet rote Krystalle, welche aber nicht einheitlich sind. Für die Trennung kann die Tatsache ausgenutzt werden, daß ein Teil des Produktes basische Eigenschaften besitzt. Das Ergebnis des Versuches wird daher mit 50 ccm Aceton übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und nun mit 50 ccm Salzsäure (D = 1.13) versetzt. Die entstandene rote Lösung wird nach dem Erkalten von dem Rückstand abgesaugt, welcher das Hauptprodukt der Reaktion (4.08 g) (Verarbeitung s. u.) bildet.

¹⁾ M. 6, 160 [1885]. ²⁾ B. 32, 3264 [1889].

³⁾ C. r. 134, 1219 [1902]. ⁴⁾ Soc. 1963 [1911].

⁵⁾ B. 41, 1295 [1908].

Die salzsaure Lösung liefert beim Übersättigen mit Ammoniak 0.97 g eines ziegelroten Niederschlages, welcher durch Krystallisation aus Alkohol und aus Essigäther in zwei Bestandteile zerlegt werden konnte. Von diesen konnte nur der eine in analysenreinem Zustande erhalten werden, während der andere durch seine Derivate und auf synthetischem Wege identifiziert werden mußte.

Der erste dieser Körper bildet granatrote, schimmernde Nadeln mit blauvioletttem Flächenschiller, welche bei 186.5° schmelzen. Er löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit schwärzlich violetter Färbung, in verdünnter wäßriger Salzsäure unter Salzbildung mit fuchsinroter Nuance. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen für die Annahme, daß wir es hier mit einem Körper zu tun haben, der sich vom Dinro-azobenzol durch Reduktion einer Nitrogruppe zum Hydroxylamin-Rest und nachfolgende vollständige Methylierung ableitet:



0.1976 g Sbst.: 0.4232 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.1954 g Sbst.: 0.4170 g CO_2 , 0.0864 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 58.69, H 4.92.
Gef. » 58.41, 58.20, » 5.17, 4.95.

Diese Substanz enthält, wenn die angenommene Konstitution richtig ist, noch eine Nitrogruppe, welche reduzierbar sein muß. Der Versuch bestätigt diese Erwartung, denn bei der Reduktion mit Natriumsulphhydrat wird eine in Alkohol schwerlösliche, gelbe Krystalle bildende Base erhalten, welche sich in verdünnter Salzsäure mit indigoblauer Farbe löst. Beim Erwärmen wird diese Lösung dauernd rot. Analysiert haben wir diese Base nicht, da die erhaltenen Mengen zu gering waren.

Die zweite, in dem salzsauren Auszug des Methylierungsproduktes enthaltene Base findet sich in den Mutterlaugen der ersten, konnte aber in der Form, in der sie vorlag, nicht zuverlässig rein erhalten werden. Wir haben sie daher ohne weiteres der Acetylierung unterworfen, wobei die anhaftenden Reste der ersten Base, welche durch Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird, in die sauren Waschwässer übergehen.

Das erhaltene Acetylderivat bildet schimmernde, orangerote Nadeln vom Schmp. $194-195^{\circ}$. Die durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali aus dem Acetylderivat im reinen Zustande zurückgewonnene Base stellt rotbraune, metallisch glänzende, blättrige Krystalle vom Schmp. $206-207^{\circ}$ dar. Sie ist ebenso, wie die erste Base, reduzierbar und liefert dabei eine neue Base, welche in

orange gelben, blauschillernden Prismen krystallisiert und nicht nur in dieser äußeren Erscheinung, sondern auch darin dem Diaminoazobenzol sehr ähnlich ist, daß sie zwei Reihen von Salzen, grüne einsäurige und rote zweisäurige, zu liefern vermag. Sie unterscheidet sich von dem bei 250—251° schmelzenden Diamino-azobenzol durch ihren bei 175° liegenden Schmelzpunkt.

Analysen dieser Substanzen, von denen wir nur sehr geringe Mengen erhalten haben, konnten nicht ausgeführt werden, waren aber auch überflüssig, da es gelang, dieselben auf synthetischem Wege zu identifizieren. Die naheliegende Vermutung nämlich, daß wir es in der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Base mit einem Monomethyl-Derivat des Nitro-amino-azobenzols und in den durch Acetylierung und Reduktion erhaltenen Umsetzungsprodukten mit den natürlichen Abkömmlingen eines solchen zu tun hätten, bestätigte sich, als wir den entsprechenden Azofarbstoff durch die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Monomethyl-anilin herstellten. Es geschieht dies am besten in der Weise, daß die Lösung der Diazonium-Verbindung unter kräftigem Rühren in Wasser eingetragen wird, welches mit der entsprechenden Menge Monomethyl-anilin und soviel Natriumacetat versetzt ist, als dem Säuregehalt der diazotierten Flüssigkeit entspricht. Es scheiden sich scharlachrote Krystalle einer Substanz ab, welche wir als Diazoamino-Verbindung erkannten und durch Erhitzen mit Monomethyl-anilin und Essigsäure in die Aminoazo-Verbindung umlagerten. Diese letztere wird am besten aus Alkohol, Eisessig oder auch aus Benzol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt genau so wie der des oben erwähnten Produktes bei 206—207°. In kochender, verdünnter Salzsäure löst sie sich ohne Stickstoffentwicklung mit rosenroter Farbe, und beim Erkalten krystallisiert das schwerlösliche Chlorhydrat. Aus Eisessig und auch aus Alkohol krystallisiert sie in granatroten Blättern, welche auf den breiten Flächen kupferroten Glanz zeigen, während die schmalen Flächen tief stahlblau schimmern. Bei der Krystallisation aus Benzol werden die blau glänzenden Flächen vorwiegend ausgebildet und die Substanz erscheint dann in der Form stahlblauer, dünner Prismen und Nadeln.

0.1947 g Subst.: 0.4342 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₁₃H₁₂N₄O₂. Ber. C 60.87, H 4.71.

Gef. » 60.82, » 4.88.

Das aus dieser Substanz hergestellte Acetyl-Derivat und das Reduktionsprodukt sind in allen Stücken mit den oben erwähnten entsprechenden Derivaten des zufällig erhaltenen Körpers identisch.

Wenn somit die vorstehend beschriebenen Versuche uns selbst Gewißheit über die Natur der zufällig erhaltenen Substanz brachten,

so konnten wir uns doch nicht verhehlen, daß sie im Widerspruch mit dem stehen, was die Literatur über hierher gehörige Verbindungen verzeichnet.

Die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Monomethyl-anilin ist zuerst von E. Nölting und Felix Binder¹⁾ studiert worden. Diese erhielten aber nur die scharlachrote Verbindung vom Schmp. 134°, welche sich beim Zusammenbringen der Komponenten in wäßriger Lösung ausscheidet. Sie hielten dieselbe für den Aminoazokörper und beschrieben sie als solchen. Bamberger²⁾, welcher sich später mehrfach mit diesen Substanzen beschäftigt hat, bestätigte die Beobachtungen von Nölting und Binder und teilte ihre Ansicht, daß es sich um einen Aminoazo-Körper handle, obgleich er ganz richtig hervorhob, daß man unter den obwaltenden Bedingungen die Bildung einer Diazoamino-Verbindung hätte erwarten müssen. Er glaubte zwei isomere Modifikationen beobachtet zu haben, eine gelbe und eine rote, fand aber später, daß die rote durch genügendes Umkrystallisieren schließlich gelb erhalten werden konnte. Als er dann auf diesen Körper in essigsaurer Lösung α -Naphthylamin einwirken ließ und dabei die Entstehung eines violetten Azo-Farbstoffes beobachtete, zog er daraus nicht den naheliegenden Schluß, daß die ursprüngliche Substanz eine Diazoamino-Verbindung sei, sondern er betrachtete sie als Repräsentanten einer neuen Gruppe von Azo-Farbstoffen, welche befähigt sind, ihre Komponenten gegen andere auszutauschen³⁾. Weder die ersten Entdecker noch Bamberger haben das Verhalten der Substanz bei der Reduktion erforscht. E. Nölting hat indessen (einer uns jetzt gemachten Privatmitteilung zufolge) schon im Jahre 1905 sich die Frage vorgelegt, ob dieses Derivat des Monomethyl-anilins nicht doch vielleicht eine Diazoamino-Verbindung sei. Er fand dies durch Versuche bestätigt, verschob aber eine Berichtigung seiner früheren Angaben bis zur Durchführung der Umlagerung seiner Substanz, welche ihm zunächst nicht gelingen wollte.

Wir haben in Unkenntnis dieser nicht publizierten Versuche von Nölting gleich von vornherein festgestellt, daß das Produkt der direkten Einwirkung eine Diazoamino-Verbindung ist. Der etwas variable Schmelzpunkt der Präparate aus verschiedenen Darstellungen rechtfertigte den Schluß, daß die Substanz nicht ganz einheitlich sei. In der Tat kann man, wenn man eine ätherische Lösung ruhig verdunsten läßt, meist neben den gelben Krystallen der Diazoamino-Verbindung blauschillernde, granatrote eines anderen Körpers beobachten. Es ist aber nicht leicht, ein solches gemischtes Produkt zu zerlegen. Der rote Körper bildet sich meist und in wechselnden Mengen schon bei der ersten Darstellung des Präparates, und demgemäß schwanken die Schmelzpunkte des erzielten Produktes. Gewöhnlich liegt der Schmelzpunkt zwischen 130° und 140°. Im ganz reinen Zustande ist die Diazoaminoverbindung, wie schon Bamber-

¹⁾ B. 20, 3017 [1887]. ²⁾ B. 28, 844 [1895]. ³⁾ B. 28, 1893 [1895].

ger gefunden hat, goldgelb und ihr Schmelzpunkt liegt scharf bei 134° . Durch Essigsäureanhydrid wird die Diazoamino-Verbindung nicht verändert, ein Beweis für die Abwesenheit ersetzbaren Wasserstoffes. Beim Erwärmen mit α -Naphthol in essigsaurer Lösung entsteht der uns seit langer Zeit bekannte Farbstoff *p*-Nitranilin-azo- α -naphthol, der die charakteristische Eigenschaft hat, in mit Alkohol versetzter Alkalilauge mit prachtvoll himmelblauer Farbe sich zu lösen. Am deutlichsten aber gibt sich die wahre Natur der Substanz bei der Behandlung mit Natriumsulphhydrat zu erkennen, welches in einem Aminoazo-Körper nur die Nitrogruppe unter Bildung eines neuen Azo-Farbstoffes hätte angreifen dürfen, den Körper vom Schmp. 134° aber sofort in ungefärbte Reduktionsprodukte, unter denen das Monomethyl-anilin erkannt werden konnte, zerlegt.

Für die Umlagerung des Diazoamino- in den Aminoazo-Körper unterlassen wir die Angabe einer bestimmten Vorschrift, sie vollzieht sich schon bei Wasserbadtemperatur und ist rasch beendet, um so rascher, je mehr Monomethyl-anilin dem Gemisch zugegeben wird, eine Maßregel, die man freilich mit Rücksicht auf den höheren Wert dieser Base auf das nötigste beschränken wird. Die Menge des Monomethyl-anilins kann auf einen Bruchteil der angewandten Diazoamino-Verbindung herabgesetzt werden, die Reaktion verlangt dann aber etwas längeres und stärkeres Erhitzen. In der Leichtigkeit, mit welcher der erhaltene neue Farbstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl-Derivat liefert, liegt der beste Beweis dafür, daß erst in dem jetzt von uns beschriebenen Körper vom Schmp. $206-207^{\circ}$ eine Umlagerung sich vollzogen hat und nun aus der Diazoamino- eine Aminoazo-Verbindung entstanden ist. Wenn die früheren Autoren den Diazoamino-Körper für den gesuchten Aminoazo-Farbstoff gehalten haben, so sind sie dazu durch die relativ große Beständigkeit der Substanz und durch ihre intensive Farbe verleitet worden, welche aber wohl mehr auf die Gegenwart der zweiten chromophoren Gruppen $-\text{NO}_2$ zurückzuführen sein dürfte.

Wie bereits erwähnt, besteht das Produkt der Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols zu etwa vier Fünfteln aus einer in alkoholischer Salzsäure nicht löslichen Substanz. Auch diese erwies sich als ein Gemisch aus zwei verschiedenen Verbindungen, welche sich durch einfache Krystallisation nicht trennen ließen. Es zeigte sich aber, daß durch Auskochen mit einem Gemisch aus 3 Tln. Pyridin, 2 Tln. Alkohol und 5 Tln. Wasser der eine Bestandteil herausgelöst werden konnte, während der andere unlöslich zurückblieb. Dieser letztere (1.5 g von 4.08 g des Rückstandes der sauren Behandlung) erwies sich als Dinitro-azobenzol, welches somit bei der Methylierung des Hydrazokörpers zurückgebildet worden sein mußte.

Der in das verdünnte Pyridin übergegangene Anteil krystallisiert beim Erkalten der Lösung zum Teil freiwillig aus, der Rest kann durch Wasser oder verdünnte Salzsäure gefällt werden. Seine Gesamtmenge beträgt 2.5 g, er ist also das Hauptprodukt der Reaktion. Er kann durch Krystallisation aus Eisessig, in dem er schwer, oder aus Essigsäureanhydrid, in welchem er ohne Veränderung leichter löslich ist, gereinigt werden. Er bildet dann citronengelbe, kleine Krystalle vom Schmp. 177°, welche in Alkohol und Benzol schwer, in Äther unlöslich sind. Dieser Körper ist, wie wir durch die Analyse und die Umsetzungen desselben beweisen konnten, diejenige Verbindung, welche wir bei unserem Methylierungsversuch zu erhalten erwarten mußten, nämlich das Dimethyl-Derivat des Dinitro-hydrazobenzols:



0.2153 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 27.2 ccm N (17°, 777 mm).

C₁₄H₁₄N₄O₄. Ber. C 55.58, H 4.68, N 18.58.

Gef. » 55.74, » 4.86, » 18.40.

Kocht man diese Substanz einige Zeit mit einer Lösung von Natriumsulphhydrat unter Zusatz von Alkohol, so tritt eine glatte Aufspaltung in Monomethyl-*p*-nitranilin ein, welches wir durch seinen bei 152° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch sein bei 101° schmelzendes Nitroso-derivat mit dem bereits bekannten, von Bamberger¹⁾ beschriebenen Monomethyl-*p*-nitranilin identifizierten. Da uns bekannt war, daß *p*-Nitranilin und viele seiner Abkömmlinge von Natriumsulphhydrat nicht angegriffen werden, so konnte uns die Entstehung des genannten Körpers in einer dieses Salz enthaltenden Flüssigkeit nicht wundernehmen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Dimethyl-dinitro-hydrazobenzol beim Übergießen mit 60–70-prozentiger Schwefelsäure. Dabei löst es sich zunächst mit smaragdgrüner Färbung, welche aber rasch wieder verschwindet unter gleichzeitiger Ausscheidung orangerot gefärbter Krystalle. Gleichzeitig tritt ein intensiver Geruch nach Formaldehyd auf. Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung enthält das Sulfat einer Base, welche sich als das oben beschriebene Monomethyl-*p*-nitranilin erwies. Die roten Krystalle sind Dinitro-azobenzol. Diese komplexe Umsetzung läuft somit darauf hinaus, daß die methylierte Hydrazo-Verbindung unter dem Einfluß der starken Säure (gegen welche ja alle

¹⁾ B. 27, 370 [1894].

Hydrazoverbindungen empfindlich sind) zu einem Teil der Reduktion anheimgefallen ist und dabei energisch oxydierend auf einen anderen Teil eingewirkt hat, so energisch, daß sogar die Methylgruppen angegriffen werden konnten.

So kompliziert auch die Vorgänge bei der im Vorstehenden beschriebenen Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols in ihrer Gesamtheit sind, so deuten sie doch alle, und ganz besonders tut dies die Natur des als Hauptprodukt erhaltenen Dimethyl-derivates, in einer Richtung. Sie beweisen, daß das Ausgangsmaterial genau, wie es die Entdeckerin angenommen und Werner weiter belegt hat, eine typische Hydrazo-verbindung ist, deren Wasserstoffatome durch die Gegenwart der beiden Nitro-gruppen durch Metalle und sogar durch Alkyle ersetzbar geworden sind. Damit verschwindet der letzte Schein einer Berechtigung für die oben erwähnte, von Freundler und Bérenger vorgeschlagene, chinoide Konstitutionsformel dieser Substanz, durch welche dieselbe aus der Klasse der Hydrazo-verbindungen, in welche sie unzweifelhaft gehört, entfernt und analogielos isoliert werden würde.

Insofern ist allerdings das Verhalten dieser merkwürdigen Substanz nicht typisch, als sie die ihr als Hydrazo-verbindung innewohnende intramolekulare Spannung meist in ganz anderer Weise betätigt, als dies die gewöhnlichen Hydrazo-verbindungen tun. Zu den bei diesen so vielfach beobachteten Benzidin- und Semidin-Umlagerungen ist sie nicht befähigt. Zu den ersteren deshalb nicht, weil in ihr die *para*-Stellungen zur Hydrazo-gruppe besetzt sind, zu den letzteren wahrscheinlich deshalb nicht, weil die Besetzung dieser Stellen durch die stark elektronegativen Nitro-gruppen stattgefunden hat, durch welche notorisch eine starke Beeinflussung der Substitutionsverhältnisse des ganzen Systems erfolgt.

Daß durch eine solche Sachlage die Hydrazo-verbindung gezwungen wird, ihre einmal vorhandene Reaktionsfähigkeit in der eigenartigsten Weise geltend zu machen, das wird auch durch unsere noch zu beschreibenden weiteren Beobachtungen bewiesen.

Verhalten des Dinitro-hydrazobenzols bei höherer Temperatur.

Wiederholt hatten wir die Beobachtung gemacht, daß das Dinitro-hydrazobenzol bei andauerndem Kochen seiner alkoholischen Lösung eine gewisse Zersetzung zu erleiden schien. Um diesen Vorgang etwas näher zu studieren, haben wir derartige Lösungen im Druckrohr auf höhere Temperaturen erhitzt. Zur Vorsicht wurde aus den Röhren vor dem Zuschmelzen die vorhandene Luft durch reinen Stickstoff verdrängt.

Es mag sogleich gesagt werden, daß die bei diesen Versuchen beobachteten Vorgänge sich als Umsetzungen des Hydrazo-körpers unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur erwiesen. Der Alkohol beteiligt sich in keiner Weise an den chemischen Prozessen und wirkt lediglich als Lösungsmittel.

Es wurden jeweilig 10 g Dinitro-hydrazobenzol mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und 7 Stunden lang unter langsamem Ansteigen der Temperatur bis auf 170° erhitzt. Die Rohre öffneten sich nach dem Erkalten ohne Druck, und ihr Inhalt bestand aus einer orangegelben Flüssigkeit, in welcher ziemlich große Krystalle von dunkelvioletter Farbe abgeschieden waren.

Die abfiltrierten und mit reinem Alkohol ausgekochten Krystalle (7.85 g aus 10 g) wurden mit einer reichlichen Menge (etwa 1 l) Benzol ausgekocht, wobei der größte Teil (6.05 g) in Lösung ging. Dieser erwies sich als Dinitro-azobenzol.

Der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Rückstand läßt sich durch Krystallisation aus Xylol oder besser Nitrobenzol rein gewinnen und bildet dann granatrote, sehr glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 294° gefunden wurde. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, welche bei vorsichtigem Verdünnen in braungelb übergeht.

Diese Substanz wurde durch die Analyse und die noch zu besprechenden Umsetzungen als Dinitro-trisazobenzol:



erkannt.

0.1956 g Subst.: 0.4322 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₂₄H₁₆N₈O₄. Ber. C 59.95, H 3.36.

Gef. » 60.26, » 3.68.

Beim Kochen mit Alkohol und Natriumsulphydratlauge erleidet diese Substanz, wie zu erwarten war, eine Reduktion. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst tiefrot, dann scheiden sich musivgoldartige, schimmernde Blättchen aus, welche aus Toluol umkrystallisiert werden können und einer sehr leicht oxydierbaren, ein schwer lösliches, violettes Chlorhydrat bildenden Base angehören, deren Analyse und Umsetzungen sie als einen Körper kennzeichnen, den man als Hydrazo-aminoazobenzol (*symm.* Di-[*p*-amino-azobenzol]-hydrazin) bezeichnen kann, weil in ihm zwei Moleküle Amino-azobenzol durch die Hydrazo-gruppe mit einander verkettet sind, genau so wie es mit zwei Molekülen Benzol im Hydrazobenzol der Fall ist:



0.1971 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0924 g H₂O.

C₂₄H₂₂N₈. Ber. C 68.17, H 5.25.

Gef. » 68.17, » 5.34.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Base, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Bei andauerndem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumsulfhydrat wird sie glatt zu Diamino-azobenzol aufgespalten. Durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit gefällttem Quecksilberoxyd wird sie mit größter Leichtigkeit in das noch zu beschreibende Diamino-trisazobenzol verwandelt. Diese Reaktionen rechtfertigen zweifellos die oben gemachte Annahme über die Konstitution dieser eigentümlichen Substanz.

Das oben beschriebene Dinitro-trisazobenzol ist vor kurzem, als wir dasselbe schon seit längerer Zeit in Händen hatten, wie bereits erwähnt, auch von Green und Bearder beobachtet worden. Diese Forscher beschreiben ihr Produkt als sehr kleine, orangerote Krystalle vom Schmp. 285—286°. Unser Präparat schmolz scharf bei 294°, war gröber krystallisiert und vermutlich deshalb dunkler in der Farbe.

Bei der Herstellung des Dinitro-trisazobenzols war, wie oben angegeben, eine alkoholische Mutterlauge erhalten worden, welche ebenfalls untersucht werden mußte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verblieben 1.55 g eines rotbraunen Rückstandes mit eingesprengten gelben Nadeln. Diese letzteren erwiesen sich als *p*-Nitranilin. Die rotbraune Substanz war eine Base, welche durch Überführung in das Chlorhydrat, Wiederabscheidung und Krystallisation aus Toluol rein erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°, mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein in wolligen, orangeroten Nadeln anschließendes Acetyl-derivat vom Schmp. 245—246°. Durch Reduktion mit NaHS entsteht Diamino-azobenzol. Durch diese Daten ist sie charakterisiert als das bereits bekannte *p*-Nitroaminoazobenzol, welches von Nölting und Binder¹⁾ zuerst durch Umlagerung der aus Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Anilin gewonnenen Diazoamino-verbindung hergestellt wurde. Es kann auch nach dem Verfahren des D. R.-P. 88013 durch Nitrierung des Acetylamino-azobenzols gewonnen werden. Nach diesem Verfahren haben wir zum Vergleich ein Präparat hergestellt, welches sich mit dem aus Dinitro-hydrazobenzol gewonnenen als vollkommen identisch erwies. Zu allem Überfluß haben wir auch die Analyse ausgeführt.

¹⁾ B. 20, 3015 [1887].

0.2009 g Sbst.: 0.4371 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. C 59.45, H 4.16.

Gef. » 59.34, » 4.27.

Überblickt man die vorstehend geschilderten Resultate der Einwirkung einer höheren Temperatur auf Dinitro-hydrazobenzol, so zeigt sich auch hier wieder das Wesen des Vorganges als ein Zerfall unter gleichzeitiger Bildung von Oxydations- und Reduktionsprodukten der Muttersubstanz. Als ersteres tritt Dinitro-azobenzol uns entgegen, als Reduktionsprodukt finden wir *p*-Nitrانilin in allerdings geringer Menge. Als Ergebnis einer Oxydation (der Hydrazogruppe) und Reduktion (einer der Nitrogruppen) müssen das Dinitro-trisazobenzol und Nitro-amino-azobenzol aufgefaßt werden. Das letztere ist besonders interessant dadurch, daß es die Übergangsstufe vom Dinitro-hydrazobenzol zum Diamino-azobenzol darstellt und durch sein Auftreten die am Eingang dieser Arbeit aufgeworfene Frage beantworten hilft, auf welche Weise wohl durch Reduktion eines Hydrazo-körpers eine Azoverbindung sich bilden könne? Die Möglichkeit dafür ist gegeben durch die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Wasserstoffatome der Hydrazo-gruppe sich intramolekular verschieben und unter Rückbildung der Azogruppe zu Reduktionswirkungen verwenden lassen. Das Grundgesetz dieser Erscheinungen tritt schon beim Prototyp der ganzen Körperklasse, dem Hydrazobenzol, zutage, welches lediglich durch Erhitzen in Anilin und Azobenzol zerfällt. Hier muß aber in einem Teile des Hydrazobenzols die verkettende —N₂—Gruppe zerrissen werden, um den aus dem anderen Teil auswandernden Wasserstoff unterzubringen, während er bei den von uns studierten Vorgängen an nitrierten Hydrazo-verbindungen intramolekular zu Reduktionswirkungen an den Nitro-gruppen verwendet werden kann. Daß dies aber nicht immer zu geschehen braucht, das ergeben unsere Beobachtungen über das

Verhalten des Dinitro-hydrazobenzols gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Übergießt man Dinitro-hydrazobenzol mit etwa der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, so findet Erwärmung statt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird bald vollständige Lösung erzielt. Man verdünnt die gelbe Lösung mit Wasser, wobei ein orangeroter Niederschlag sich ausscheidet. Abfiltriert, mit Salzsäure nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, erweist sich derselbe als reines Dinitro-azobenzol, dessen Gewicht genau die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt.

Die andere Hälfte findet sich in der wäßrigen Lösung, aus welcher durch Ammoniak gelbe Flocken ausgefällt werden, die

ausschließlich aus *p*-Nitranilin bestehen. Irgend welche Nebenprodukte treten bei dem Vorgang nicht auf.

Hier begegnen wir also einer Zersetzung des Hydrazokörpers, welche der oben erwähnten Spaltung des typischen Hydrazobenzols streng analog ist. Genau die Hälfte des Hydrazokörpers verliert ihren Wasserstoff, und dieser wird verwendet, um die andere Hälfte unter Sprengung der Stickstoffkette zu reduzieren.

Dieser glatte Zerfall ist aber geknüpft an die Bedingung der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure, also an die Abwesenheit von Wasser. Ist dieses zugegen, so stellen sich wieder kompliziertere Vorgänge ein.

Verhalten gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Das Benehmen des Dinitro-hydrazobenzols gegen wasserhaltige Säuren wurde hauptsächlich unter Verwendung von Salzsäure studiert. Die Versuchsbedingungen können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Man kann das Ausgangsmaterial mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure im Druckrohr etwa 5 Stunden auf 105° erhitzen oder dieselbe Mischung etwa dieselbe Zeit am Rückflußkühler kochen, man kann die Mengenverhältnisse stark verändern — der Vorgang ist immer derselbe: das Dinitro-hydrazobenzol löst sich allmählich auf, dabei entsteht eine Rotfärbung, welche immer intensiver wird, und es beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, durch welche die Mischung schließlich in einen dicken Brei sich verwandelt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und wäscht die gesammelten Krystalle aus. In der abfiltrierten Flüssigkeit ist irgend etwas Wesentliches nicht enthalten.

Die gewonnenen Krystalle sind nicht einheitlich, sie werden durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge in einen in Alkalien löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt. Der letztere (1.7 g aus 3 g Ausgangsmaterial) besteht, wie zu erwarten war, aus dem bei allen diesen Zersetzungen unseres Hydrazo-körpers wiederkehrenden einen Reaktionsprodukt, nämlich Dinitro-azobenzol. Dagegen ist der alkalilösliche Teil von den bisher beschriebenen Körpern verschieden.

Die alkalische Lösung ist blau mit einem Stich ins Violette. Sie unterscheidet sich dadurch von den alkalischen Lösungen des Dinitro-hydrazobenzols, welche eine reinblaue Färbung zeigen. Die letztere ist ein sogenanntes Nachtblau, welches auch bei künstlicher Beleuchtung blau bleibt, während die alkalische Lösung der neuen Verbindung im Licht einer Glühlampe vollkommen rot-violett wird.

Diese alkalische Lösung ist recht zersetzlich, sie muß daher so rasch wie möglich durch Essigsäure gefällt werden, wobei die neue

Substanz als amorpher, sehr voluminöser, roter Niederschlag ausfällt. Die Reindarstellung zum Zweck der Analyse ist uns infolge der großen Zersetzlichkeit nicht gelungen. Die Substanz ist leicht in Aceton mit rotgelber Farbe löslich. Durch Zusatz von verdünnter Kalilauge und Dimethylsulfat zu einer solchen Lösung gelang es uns, ein beständiges Methylierungs-Produkt zu erhalten, welches Rückschlüsse auf die Konstitution seiner Muttersubstanz gestattet.

Dieses Methylderivat scheidet sich als ziegelroter, krystallinischer Niederschlag aus und wurde durch mehrfache Krystallisation aus Essigäther gereinigt. Es entpuppte sich dann als derselbe Körper, den wir schon bei der Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols erhalten und als ein [Dimethyl-hydroxylamino]-nitro-azobenzol,



erkannt hatten. Es erübrigt sich daher, hier nochmals nähere Angaben über diese Substanz und ihre Reduktion zu der zugehörigen Aminoverbindung, die wir auch mit dem auf diese Weise hergestellten Produkt als Identitätsnachweis vorgenommen haben, zu machen.

In den Mutterlaugen dieser bei 186° schmelzenden Base fanden wir noch eine zweite, höchst ähnliche, deren vollkommene Reindarstellung uns aber nicht gelungen ist. Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf bei 140—145°, und wir vermuten, daß dies die analoge, aber um eine Methylgruppe ärmere Substanz ist.

Die alkalilösliche Muttersubstanz dieser Basen betrachten wir auf Grund dieses Methylierungsversuches als Hydroxylamino-nitro-azobenzol,



für welches man ja wohl eine gewisse Zersetzlichkeit, aber auch die Fähigkeit, sich in Säuren sowohl wie in Alkalien mit intensiven Färbungen zu lösen, wird voraussetzen dürfen.

Außer der Methylierung dieses Körpers haben wir auch seine Reduktion (mit $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$) vorgenommen und dabei, wie erwartet, Diamino-azobenzol erhalten.

Aus der Tatsache, daß wir bei der im Anfang dieses Berichtes beschriebenen Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols dieselbe Base erhalten haben, wie bei der Methylierung des Zersetzungsproduktes durch Salzsäure, berechtigt zu dem Schlusse, daß letztere intermediär auch dort entstanden war und somit auch in alkalischen Flüssigkeiten sich zu bilden vermag. In der Tat haben Green und Bearder in ihrer bereits zitierten, vor kurzem erschienenen Abhandlung ein Produkt von ganz ähnlichen Eigenschaften beschrieben, welches sie durch Einwirkung auf Alkali auf Dinitro-hydrazobenzol erhielten, für welches

sie jedoch eine andere Konstitution in Anspruch nehmen, deren Diskussion indessen uns nicht erforderlich scheint, so lange ein Beweis für die Identität beider Produkte fehlt.

Diamino-trisazobenzol.

Bei der Beschreibung der Darstellung des Diamino-azobenzols haben wir erwähnt, daß aus dem Rohprodukt des dort angegebenen Verfahrens beim Auflösen desselben in verdünnter Salzsäure eine braunschwarze Substanz zurückbleibt. Dieselbe erwies sich als das Chlorhydrat einer Base. Ihre Menge ist wechselnd, aber bei Einhaltung der gegebenen Vorschrift immer nur gering, doch bemerkten wir, daß dieselbe in einem gewissen Verhältnis zu dem im käuflichen Natriumsulphydrat nie ganz fehlenden Gehalt an Natriumsulfid zu stehen schien. Wir haben daher auch dieses Reagens auf Dinitrohydrazobenzol einwirken lassen und dabei die erwähnte Substanz als Hauptprodukt erhalten, während gleichzeitig die Ausbeute an Diamino-azobenzol entsprechend zurückging. Allerdings muß man, um dieses Ziel zu erreichen, gleichzeitig auch in stärker alkoholischer Lösung arbeiten.

10 g Dinitro-hydrazobenzol werden in 50 ccm 90-proz. Alkohol suspendiert und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nun fügt man portionsweise im Verlaufe von etwa 2 Stunden eine Lösung von 30 g krystallisiertem Natriumsulfid in 150 ccm 90-proz. Alkohol hinzu.

Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag (7.5 g) wird abgesaugt und zur Entfernung des vorhandenen Diamino-azobenzols mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Ammoniak in die freie Base verwandelt und diese aus Xylol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 5.6 g. Granatrote, feine Krystalle, welche bei etwa 280° schwarz werden und bei 294° schmelzen. Löslich in Xylol, Aceton, Pyridin mit orange- bis scharlachroter Farbe, in Schwefelsäure (Monohydrat) mit violetter Färbung, welche bei vorsichtigem Verdünnen durch Violett in grünliches Indigoblau übergeht. Bei der Reduktion mit Natriumsulphydrat liefert sie die bereits beschriebenen musivgoldartigen Schüppchen des Hydrazo-aminoazobenzols (*sym.*-Di-[*p*-amino-azobenzol]-hydrazin), welche durch geeignete Oxydationsmittel und langsam schon durch den Luftsauerstoff in die eben beschriebene Substanz zurück verwandelt werden.

0.1946 g Sbst.: 0.4882 g CO₂, 0.0872 g H₂O.

C₂₄H₂₀N₈. Ber. C 68.49, H 4.80.

Gef. » 68.40, » 5.01.

Mit Essigsäureanhydrid liefert die Base ihr in fast allen Lösungsmitteln höchst schwerlösliches Acetylderivat, dessen schimmernde, orange-

rote Blättchen bei 361° schmolzen und ohne weitere RekrySTALLISATION analysiert wurden.

0.1857 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₂₈H₂₄N₈O₂. Ber. C 66.60, H 4.79.

Gef. » 66.33, » 5.03.

In Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit tief violetter Farbe, welche beim Verdünnen (wobei Verseifung eintritt) blau wird.

Die analytischen Daten in Verbindung mit der Bildungsweise und den Umsetzungen berechtigen uns, der hier beschriebenen Substanz die Konstitution eines Diamino-trisazobenzols:



zuzuschreiben. Eine weitere Bildungsweise des Körpers, welche wir aufgefunden haben, deutet im gleichen Sinne. Man kann ihn nämlich in reichlichen Mengen erhalten, wenn man das nach irgend einem der bekannt gewordenen Verfahren dargestellte *p*-Nitro-aminoazobenzol in der oben angegebenen Weise in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfid reduziert.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit den durch die verschiedensten Hilfsmittel herbeiführbaren Umsetzungen des Dinitro-hydrazobenzols, welches durch dieselben als ein Körper von überaus labilem Gleichgewicht charakterisiert wird, der eine starke Tendenz zu einer intra- oder extramolekularen Umgruppierung seiner Bestandteile erkennen läßt. Die Vorgänge sind, je nach der gewählten Versuchsanordnung, sehr mannigfaltig, und es werden dabei verschiedene Substanzen erhalten, welche teils als Zerfalls-, teils auch als Kondensationsprodukte des Dinitro-hydrazobenzols aufgefaßt werden können.

Alle beobachteten Vorgänge lassen sich am ungezwungensten unter der Annahme deuten, daß das Dinitro-hydrazobenzol die ihm schon von Lermontoff und von Werner zugeschriebene Konstitution einer typischen Hydrazo-Verbindung besitzt, so daß die von anderen Forschern für diese Substanz in Vorschlag gebrachten sonstigen Konstitutionsformeln sich erübrigen.

Trotz seiner Natur als typische Hydrazo-Verbindung ist das Dinitro-hydrazobenzol infolge der in ihm enthaltenen Nitro-Gruppen und infolge ihrer Anordnung in den beiden *para*-Stellungen zur Hydrazo-Gruppe zu den sonst bei Hydrazo-Körpern auftretenden Benzidin- und Semidin-Umlagerungen nicht befähigt. Dagegen macht sich in ihm das labile Gleichgewicht durch die starke Tendenz zu einer Verschiebung der in der Hydrazo-Gruppe vorhandenen Wasserstoffatome bemerkbar, welche entweder zur Herbeiführung von Reduktionsvorgängen an den Nitro-Gruppen verwendet werden oder zur Spaltung der Hydrazo-Gruppe selbst in einem Teil des angewandten Materials. Der andere, den Wasserstoff abgebende Anteil wird dabei regelmäßig in das bei allen diesen Zersetzungen auftretende Dinitro-azobenzol verwandelt.

Auf diese Weise wird es erklärlich, daß bei der Einwirkung milder Reduktionsmittel auf Dinitro-hydrazobenzol als ausschließliches Produkt eine Azoverbindung, nämlich Diamino-azobenzol erhalten wird.

Charlottenburg, Technisch - chemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, März 1912.

148. Wilhelm Manchot: Über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Flußsäure.

(Eingegangen am 23. März 1912.)

Kürzlich haben die HHrn. Prandtl und Manz¹⁾ in diesen Berichten eine Mitteilung über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd publiziert, welche zum Gegenstand den Nachweis hat, daß Vanadinpentoxyd mit Flußsäuredämpfen flüchtig ist. Diese Beobachtung, welche für die Analyse von Vanadinverbindungen natürlich von Bedeutung sein kann, ist richtig. Den Verfassern ist jedoch entgangen, daß sie bereits von meinem Mitarbeiter H. Fischer und mir in den »Annalen«²⁾ vor einigen Jahren publiziert worden ist, gelegentlich der Analyse von Vanadin-Silicium-Verbindungen, die wir dargestellt hatten. Auch haben wir bereits angegeben, wie man diesen, bei der Analyse sehr störenden Übelstand verhindern kann. Wir schrieben damals wörtlich S. 133:

».... bemerken wir, daß es notwendig ist, vor dem Glühen die Flußsäure völlig zu vertreiben. Im anderen Falle verflüchtigt sich Vanadinsäure. Wir fanden sie beim Abdampfen mit Flußsäure als dicken Beschlag auf dem Deckel der Platinschale. Wenn dagegen die Flußsäure vor dem Glühen durch Abdampfen mit Schwefelsäure völlig verjagt war, stimmte bei Kontrollversuchen mit bekannten Mengen das Gewicht des verbleibenden V_2O_5 genau mit dem angewandten überein.«

¹⁾ B. 44, 2582 [1911].

²⁾ A. 357, 133 [1907].

Generalversammlung vom 22. April 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Generalversammlung um 5³/₄ Uhr und bemerkt, daß die Einladung zu der Versammlung, den bestehenden Bestimmungen entsprechend, rechtzeitig an die Mitglieder ergangen ist.

Nachdem festgestellt ist, daß in der Versammlung nur ordentliche Mitglieder anwesend sind, führt der Vorsitzende Folgendes aus:

»Meine Herren! Unsere heutige Generalversammlung weicht in einigen Punkten von ihren Vorgängerinnen ab. Zum ersten Mal steht sie unter dem Einfluß der Statuten-Änderungen vom 28. Dezember 1910. Nach deren Bestimmung, daß die ordentliche Generalversammlung in der Regel im April oder Mai stattzufinden habe, hielt der Vorstand den heutigen Tag für den geeignetsten, um es einer größeren Zahl auswärtiger Mitglieder zu ermöglichen, an der Generalversammlung teilzunehmen. Laut den Übergangsbestimmungen hat der in der Generalversammlung vom 14. Dezember 1910 gewählte Vorstand den Auftrag, bis zum 31. Mai 1912 — die damals auf zwei Jahre gewählten Mitglieder bis 31. Mai 1913 —, d. h. diesmal ausnahmsweise 5 Monate länger als bisher, im Amt zu bleiben, um von da ab wieder die regelmäßige zweijährige Erneuerung herbeizuführen. Der Bericht, welchen sonst der scheidende Präsident in ausführlicher Weise über den abgelaufenen Zeitraum zu erstatten hatte, wird diesmal, und von jetzt ab, dadurch wesentlich gekürzt, daß nach § 21 der Statuten der Vorstand die Pflicht hat, einen »Geschäftsbericht« über den abgelaufenen Zeitraum in der Vereinszeitschrift so rechtzeitig zu veröffentlichen, daß der Bericht den im deutsch-österreichischen Postverein wohnenden Mitgliedern mindestens 8 Tage vor der Generalversammlung zugeht. Ich stelle fest, daß dies ordnungsmäßig geschehen ist (vgl. B. 45,

S. 694—701 [1912]). Da es sich hierbei um eine wesentliche Neuerung handelt, die noch erprobt werden soll, glaubten wir diesen Geschäftsbericht diesmal in einer ausführlicheren Weise so abfassen zu sollen, daß er noch über das finanzielle Interesse hinaus von den Lebensvorgängen der Gesellschaft ein fast vollständiges Bild gibt.

Zu diesem Bilde gehört auch die Bewegung unserer Mitgliederzahl. Wie Sie aus dem Geschäftsbericht ersehen, ist diese im Jahre 1911 sehr erfreulich, von 3137 auf 3352, also gegen das Vorjahr um über 200 Mitglieder gewachsen, zum Teil als Folge der in der letzten Generalversammlung angeregten größeren Werbetätigkeit, zum Teil durch den erleichterten Wiedereintritt früher durch Zufälligkeiten ausgeschiedener Mitglieder. Bei einer so ausgedehnten Mitgliederzahl wie der unserer Gesellschaft können auf der anderen Seite auch große und schmerzliche Verluste durch den Tod von Mitgliedern nicht ausbleiben. Ich verlese die Ihnen schon mitgeteilte Totenliste hier nochmals:

Bemmelen, Prof. Dr. J. M. van, Leiden,
 Brühl, Prof. Dr. J., Heidelberg,
 Brunck, Geh. Komm.-Rat Dr. H. von, Ludwigshafen,
 Ebert, Dr. R., Zürich,
 Engelhorn, Dr. F., Mannheim,
 Hilkenkamp, Dr. L., Osnabrück,
 Hoff, Geh. Rat Prof. Dr. J. H. van't, Steglitz,
 Holtz, Komm.-Rat Dr. J. F., Charlottenburg,
 Jacobsen, Dr. E., Charlottenburg,
 Jaffé, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. M., Königsberg,
 Jahn, Privatdoz. Dr. St., Charlottenburg,
 Kinnicutt, Dr. L. P., Worcester,
 Knorre, Prof. Dr. G. von, Gr. Lichterfelde,
 Ladenburg, Geh. Rat Prof. A., Breslau,
 Loon, Dr. J. P. van, Groningen,
 Maass, Verlagsbuchhändler E., Hamburg,
 Meusel, Dr. E., Liegnitz,
 Pinner, Dr. E. L., Charlottenburg,
 Polstorff, Prof. Dr. K., Göttingen,
 Raab, Dr. A., Frankfurt a. M.,
 Remy, Dr. A., Coblenz,
 Sachse, Geh. Rat Dr. U., Treptow (Rega),
 Schrötter, Prof. Dr. H., Graz,
 Schucht, Direktor L., Vienenburg,
 Spring, Prof. Dr. W., Lüttich,
 Wunder, Dr. J., Neunkirchen.

Seitdem mußten wir dieser Liste noch hinzufügen:

Kraut, Geh. Rat Prof. Dr. K., Hannover,
 Bötters, Kontre-Admiral a. D., Dr.-Ing. O., Berlin,
 Vischer, Kommerzienrat, Dr.-Ing. h. c. S., Stuttgart,
 Bischoff, Gerichtschemiker Dr. C., Berlin.

So betäubend uns auch der Verlust jedes einzelnen der Dahingeschiedenen ist, so muß ich doch als ganz besonders schmerzlich hervorheben, daß sich unter den Verstorbenen drei Ehrenmitglieder: J. H. van 't Hoff, J. M. van Bemmelen und W. Spring, sowie die in Ehrenstellungen der Gesellschaft vielfach betätigten Mitglieder J. Brühl, H. v. Brunck, M. Jaffé, K. Kraut, A. Ladenburg und der langjährige Schatzmeister der Gesellschaft, J. F. Holtz, welcher sein Amt bis kurz vor seinem Tode verwaltet hat, befinden. Aller Verstorbenen ist seinerzeit in den Sitzungen in Nachrufen gedacht worden; ausführlichere Nekrologe stehen für mehrere derselben noch in Aussicht. An ausführlichen Nekrologen sind im Laufe des Jahres 1911 schon erschienen die auf: W. H. Perkin, R. Fittig, A. W. Williamson, J. H. van 't Hoff, C. Friedheim, J. F. Holtz, H. Landolt und J. W. Brühl.

Ganz besonders schmerzlich ist unsere Gesellschaft durch den Tod ihres Ehrenmitgliedes und einstigen Präsidenten, J. H. van 't Hoff, betroffen worden. Am 14. Mai 1911 hat die Deutsche Chemische Gesellschaft seinem Andenken zu Ehren in der neuen Aula der Universität eine Gedächtnisfeier für ihn veranstaltet, bei welcher Hr. Wilh. Ostwald die Gedenkrede hielt, die dann in der etwas veränderten Form eines Nekrologs in unsere »Berichte« übergegangen ist.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Bei den letzten Statutenänderungen war namentlich auch eine bessere Klarlegung der finanziellen Lage und Gebahrung der Gesellschaft angestrebt worden. Aus dem »Geschäftsbericht« werden Sie alle die Überzeugung gewonnen haben, daß dieser Forderung durch unsern Schatzmeister, Hrn. Fr. Oppenheim, in der Aufstellung der Bilanzen, des Gewinn- und Verlustkontos und der effektiven Kosten und Gewinne der einzelnen Unternehmungen der Gesellschaft in weitgehendster Weise entsprochen worden ist. Sie werden es gewiß mit Freuden begrüßen, daß die Berichtsperiode mit einem Gewinnüberschuß von rund 26000 Mk. abschließt. Zu einer weiteren Berichterstattung darüber wird nachher der Herr Schatzmeister das Wort ergreifen.

Zu diesem Gewinnüberschuß haben wesentlich Ersparnisse beigetragen, welche durch den in Rückgang begriffenen Umfang der »Be-

richte« — ohne Beeinträchtigung ihres wissenschaftlichen Inhalts —, gegen 1909 um rund 28 %, und in geringerem Maße auch des »Centralblatts«, gegen 1909 um rund 10 %, sich ergeben haben. Allerdings ist hier ein künftiges Wiederansteigen des Umfangs nicht ausgeschlossen und wird stetiger Überwachung bedürfen. Eine Vermehrung ihres Vermögensstandes hat der Gesellschaft das dankbar zu erwähnende Vermächtnis ihres verstorbenen Schatzmeisters, Hrn. J. F. Holtz, im Betrage von 30000 Mk. gebracht.

Schon im »Geschäftsbericht« erwähnte tiefergreifende Neuerungen in der Organisation der Gesellschaft sind folgende:

1. Die Schaffung einer Abteilung für Chemische Sammeliteratur, zu deren »Wissenschaftlichem Leiter« vom Vorstand Hr. P. Jacobson ernannt worden ist, nachdem er das 15 Jahre lang ruhmvoll geführte Generalsekretariat und die Redaktion der »Berichte« niedergelegt hatte. Bei letzterer Gelegenheit hat der Vorstand Hrn. Jacobson den Dank der Gesellschaft für die geleisteten langen und hervorragenden Dienste in seinen Ämtern in einer künstlerisch ausgeführten Adresse ausgesprochen.

2. Die Übernahme im Ehrenamt:

- a) des Generalsekretariats durch Hrn. B. Lepsius und
- b) der Redaktion der »Berichte« durch Hrn. R. Pschorr.

Die vorgesehenen Abänderungen in den Statuten, Organisationen und Geschäftsordnungen des Vorstandes, der Publikationskommission und Redaktion sind in der abgelaufenen Berichtsperiode sämtlich durchgeführt worden und haben sich im allgemeinen gut bewährt. Nur eine der neuen Geschäftsordnungsbestimmungen, die aus Sparsamkeitsrücksichten beschlossene Einschränkung der Sonderabdrücke, hat der Vorstand nach kurzen Erfahrungen nicht aufrecht erhalten zu sollen geglaubt, und hat hierfür die alten Bestimmungen wieder eingeführt. In der äußeren Ausstattung der Berichte glaubt der Vorstand einen vielen Mitgliedern erwünschten Fortschritt dadurch gemacht zu haben, daß die »Berichte« jetzt aufgeschnitten erscheinen.

An zusammenfassenden Vorträgen, die stets unter sehr reger Beteiligung auch der auswärtigen Mitglieder stattfanden, wurden in der Berichtszeit die folgenden drei gehalten:

P. Sabatier (Toulouse): Hydrogénation et Deshydrogénation par catalyse, am 13. Mai 1911.

M. Planck (Berlin): Über neuere thermodynamische Theorien, am 16. Dezember 1911.

W. Nernst (Berlin): Über die thermodynamische Bestimmung der Affinität, am 6. Januar 1912.

Über die Gründung der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« ist das Wichtigste bereits im Geschäftsbericht mitgeteilt worden. Seitdem hat eine Tagung der erweiterten Assoziation vom 11.—13. April d. J. in Berlin stattgefunden, in der eine Anzahl Fragen beraten worden sind, über welche demnächst Näheres in einer Gesellschaftssitzung berichtet werden wird.

Von grundlegender Bedeutung für die Unternehmungen der Gesellschaft ist der Erfolg, welchen der Aufruf zu einer »Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe« gehabt hat. Über diese großartige Stiftung, die eine dauernde Fortführung des »Beilstein« ermöglicht, sind die näheren Angaben bereits im »Geschäftsbericht« gemacht, weil sie sehr wesentlich zur Beurteilung unserer finanziellen Lage sind. Ich muß aber hier darauf zurückkommen, um den hochherzigen Spendern den wärmsten Dank der Chemischen Gesellschaft auszusprechen. Diese Gabe zeigt wieder, daß bei den Mitgliedern der Gesellschaft noch die alte Liebe und Opferwilligkeit herrscht, wenn es gilt, dauernd Nützliches und Wichtiges durch die Gesellschaft zu schaffen. Gemäß den Bestimmungen der Stifter über die jährliche Verwendung der vorhandenen Mittel wurde es dem Vorstand auch ermöglicht, in Verbindung mit dem Verein Deutscher Chemiker die Herausgabe von M. K. Hoffmanns »Lexikon der anorganischen Verbindungen« durch Geldmittel zu unterstützen und zu sichern. Von diesem Werke wird der erste Band demnächst unter dem Titel: »Lexikon der anorganischen Verbindungen. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. Bearbeitet von M. K. Hoffmann« erscheinen. Desgleichen hat das Holtzsche Vermächtnis es gestattet, aus den Zinsen desselben für die nächsten 3 Jahre die Bibliothek der Gesellschaft in den Lücken ihres älteren Zeitschriften-Bestandes zu ergänzen.

Im allgemeinen dürften Sie aus meinem Bericht die Gewißheit gewinnen, daß die Deutsche Chemische Gesellschaft sich in durchaus erfreulicher Weiterentwicklung befindet.«

Nach diesen Ausführungen des Präsidenten erläutert der Schatzmeister die bereits in den Händen der Mitglieder befindliche Jahresrechnung (vergl. B. 45, 701—705 [1912]). Dieselbe wird durch die Versammlung genehmigt und dem Schatzmeister Decharge erteilt.

Für die Zeit bis zur nächstjährigen ordentlichen Generalversammlung werden die HHrn. B. Genz und E. Sauer durch Zuruf als Revisoren wiedergewählt. An Stelle des Hrn. E. Schobig, der wegen Überhäufung mit Geschäften eine Wiederwahl abgelehnt hat, wird Hr. H. Prinz als Revisor durch Zuruf gewählt.

Als stellvertretender Revisor wird Hr. Th. Elkan für den gleichen Zeitraum durch Zuruf gewählt.

Nachdem der Vorsitzende dem Schatzmeister und den bisherigen Revisoren für ihre Mühewaltung den Dank der Versammlung ausgesprochen hat, schreitet man zu den Vorstandswahlen. Zu Stimmzählern werden die HHrn. I. Bloch, H. Jost, R. Lepsius und P. Schmidt ernannt. Die Präsenzliste ergibt die Anwesenheit von 60 stimmberechtigten Mitgliedern.

Die Ergänzungswahlen des Vorstandes für den Zeitraum vom 1. Juni 1912 bis 31. Mai 1914 ergaben folgendes Resultat.

Es wurden gewählt: Als Präsident Hr. W. Will (Berlin-Grunewald), als Vizepräsidenten die HHrn. M. Delbrück (Berlin) und W. Hempel (Dresden).

Als Schriftführer wird Hr. A. Bannow, als stellvertretender Schriftführer Hr. R. Pschorr, als Schatzmeister Hr. F. Oppenheim durch Zuruf wiedergewählt.

Als einheimische Ausschußmitglieder werden die HHrn.:

O. Diels, K. A. Hofmann, H. Thoms,

als auswärtige Ausschußmitglieder die HHrn.:

P. Duden (Höchst), L. Gans (Frankfurt a. M.),

R. Scholl (Kroisbach-Graz), C. Paal (Leipzig),

H. Staudinger (Karlsruhe)

gewählt.

Unter Berücksichtigung vorstehender Wahlen ergibt sich, daß der Vorstand für die Zeit vom 1. Juni 1912 bis 31. Mai 1913 aus folgenden Mitgliedern besteht:

Präsident:

W. Will.

Vizepräsidenten:

W. Nernst.

M. Delbrück.

O. Wallach.

W. Hempel.

Schriftführer:

F. Mylius.

A. Bannow.

Stellvertretende Schriftführer:

B. Lepsius.

R. Pschorr.

Bibliothekar:

Schatzmeister:

W. Marckwald.

F. Oppenheim.

Ausschußmitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
—*)	C. Duisberg.
E. Fischer.	—*)
C. A. v. Martius.	E. v. Meyer.
H. Wichelhaus.	J. Thiele.
O. Diels.	P. Duden.
K. A. Hofmann.	L. Gans.
H. Thoms.	C. Paal.
	R. Scholl.
	H. Staudinger.

Ferner gehören zum Vorstande als ehemalige Präsidenten bezw. Vizepräsidenten (welche gemäß § 11, Absatz 3 der Statuten dauernd die Rechte eines Vorstandsmitgliedes behalten):

A. v. Baeyer.	C. Engler.	C. Liebermann.
E. Buchner.	O. Fischer.	W. Ostwald.
H. Bunte.	S. Gabriel.	W. Staedel.
L. Claisen.	C. Graebe.	O. N. Witt.
Th. Curtius.	G. Kraemer.	Th. Zincke.
	A. Lieben.	

Nachdem Hr. W. Will dem Präsidenten, Hrn. C. Liebermann, für seine Tätigkeit den Dank der Gesellschaft ausgesprochen hat, dankt der Präsident seinerseits allen, die während seiner Amtszeit im Dienste der Gesellschaft gewirkt haben, besonders auch den im Ehrenamte tätigen Herren, dem Generalsekretär Hrn. B. Lepsius und dem Redakteur der »Berichte«, Hrn. R. Pschorr.

Schluß der Versammlung 7 Uhr.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

*) Da die HHrn. M. Delbrück und W. Hempel, welche in der Generalversammlung vom Dezember 1910 für die Jahre 1911 und 1912 als einheimisches bezw. auswärtiges Ausschußmitglied gewählt waren, nunmehr als einheimischer bezw. auswärtiger Vizepräsident gewählt sind, wird sich der Vorstand im Sinne von § 12 der Statuten durch Kooptation eines einheimischen und eines auswärtigen Ausschußmitgliedes ergänzen, und zwar gemäß der Übergangs-Bestimmung in den neuen Statuten, bis zum 31. Mai 1913.

Sitzung vom 22. April 1912.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, bemerkt der Vorsitzende Folgendes:

Ich möchte nicht verfehlen, hier dem Bedauern der Chemischen Gesellschaft über das Ableben des Hrn. Kommerzienrats

J. L. LEICHNER

Ausdruck zu geben. Obwohl derselbe nicht Mitglied unserer Chemischen Gesellschaft war, hat er sich doch um dieselbe verdient gemacht, indem er sich s. Z. an den Zeichnungen zur Errichtung des Hofmannhauses mit Kapital beteiligte und dieses später in freigebiger Weise der Chemischen Gesellschaft schenkte und sie zu Dank verpflichtete.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (Leipzig) hat eine Einladung zu ihrer diesjährigen Hauptversammlung übersandt, welche in den Tagen vom 16. bis 19. Mai 1912 in Heidelberg abgehalten werden soll.

Von dem van't Hoff-Komitee in Amsterdam ist bezüglich der Errichtung eines van't Hoff-Denkmal und der Begründung einer van't Hoff-Stiftung (vergl. B. 44, 2816—17) die Nachricht eingegangen, daß die Sammlung bis jetzt einen Betrag von nahezu 70000 Mk. ergeben hat.

Wenn auch die Errichtung des Denkmal nunmehr gesichert ist, so ist die Sammlung noch nicht geschlossen worden. Es werden vielmehr weitere Beiträge für die van't Hoff-Stiftung erbeten. Für Deutschland dient als Sammelstelle die Schatzmeisterei der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Adresse: Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Hoyer mann, Dr., Berlin;	Glatz, Dr.-Ing. E., Neidenfels;
Odén, Lic. Phil. S., Upsala;	Hexner, B., Breslau;
Collett, Dr.-Ing. E., Kristiania;	Schoßberger, Dr.-Ing., Sza-
Lobry de Bruyn, A. F. H., Amsterdam;	badka;
Feist, Privatdoz. Dr. C., Gießen;	Emilewicz, Dr. T., Privigye;
Heermann, Prof. Dr., Gr.-Lich- terfelde;	Chang, H. L., Charlottenburg;
	Stau, Dr. Br., Rostock i. M.;
	Devoti, Prof. Dr. L., Pavia.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

- Dietze, F., Apotheker, Berlin N. 39, Gerichtstr. 12—13
(durch A. Röttgen und M. Benz);
- Todorowić, Dr. B. W., Belgrad (Serbien), Nedićewa ul 33
(durch M. Siegfried und J. Stobbe);
- Neumann, Dr. W., Berlin, Karlstr. 33 (durch Fr. Auer-
bach und H. Pick);
- Horst, Dr. C., Straßburg i. E., Thomasstaden 4 (durch E.
Wedekind und H. Jost);
- Kettner, A., Amsterdam, Moreelsestraat 9 (durch A. F.
Holleman und H. Jost);
- Mourello, Prof. J. R., Madrid, Ecole Industrielle (durch P.
Jacobson und B. Lepsius);
- Bosselmann, Dr. H., Charlottenburg, Mommsenstr. 19 (durch
Fr. Auerbach und H. Pick).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von
C. Hell und C. Häussermann. Lieferung 115. Braunschweig 1912.
209. Bericht von Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig. April 1912.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage.
151/152. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim † und F. Pe-
ters. Heidelberg 1912.
2098. Fahrion, W., Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911.
2099. Noyes, W. A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Ins
Deutsche übertragen von Walter Ostwald. Leipzig 1907.
2100. Dennstedt, M., Die Chemie in der Rechtspflege. Leipzig 1910.
2101. Tschugaeff, L., Über die chemische Konstitution der Komplexver-
bindungen. St. Petersburg 1910. (Russisch.)
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und ver-
wandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Lie-
big und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur
Für 1909, Heft . . Für 1910, Heft 2. Braunschweig 1912.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. C. Liebermann: Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. R. Pschorr: Über die Konstitution des Morphins. — Vorgetragen vom Verfasser.
3. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. (Über das *p*-Dihydroindol und das *p*-Indol.) — Ref. von Hrn. J. Colman.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

149. Oskar Baudisch und Nikolaus Karzeff: Über *o*-Nitroso-phenol.

(Eingegangen am 27. März 1912.)

Adolf Baeyer und Eduard Knorr haben in diesen Berichten im Jahre 1902 eine vorläufige Mitteilung, betitelt: »Die Methylester der wahren Nitroso-phenole und das *o*-Nitrosophenol«, veröffentlicht. Diese beiden Forscher geben dort an, daß das *o*-Nitrosophenol aus den wäßrigen Lösungen seines Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure als Öl ausfällt. Sie beschreiben ferner das Silbersalz dieser Verbindung und bringen eine vollständige Analyse desselben. Alle weiteren Angaben über die Eigenschaften der freien Verbindung fehlen und sind auch unseres Wissens bis heute nicht gemacht worden.

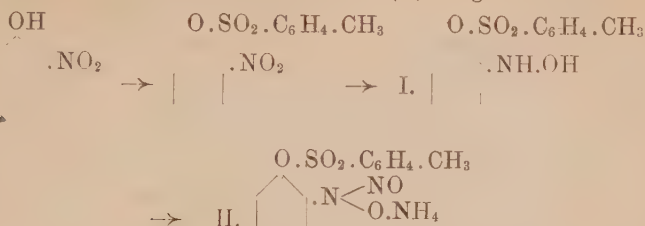
Wir interessierten uns, das freie *o*-Nitroso-phenol bzw. *o*-Chinon-oxim kennen zu lernen, denn diese Verbindung muß, im Sinne der Wernerschen Anschauung betrachtet, eine Reihe neuer, innerer komplexer Salze bilden können.

Wir schlugen zur Herstellung des *o*-Nitrosophenols einen neuen Weg ein und wählten als Ausgangsmaterial *o*-Nitro-phenol, welches wir zunächst mit *p*-Toluolsulfochlorid in *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester verwandelten¹⁾. Der Ester wurde nun nach der Methode von Willstätter und Kubli²⁾ mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu der entsprechenden Hydroxylamin-Verbindung reduziert und diese in benzolischer Lösung mit Amylnitrit und Am-

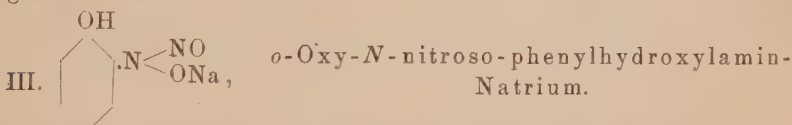
¹⁾ B. 34, 24 [1901].

²⁾ B. 41, 1936 [1908].

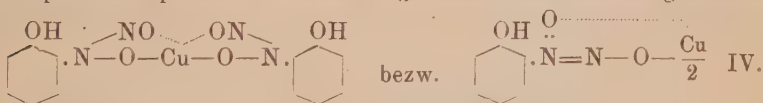
moniakgas in die entsprechende Nitroso-hydroxylamin-Verbindung (I) bzw. in deren Ammoniumsalz (II) umgewandelt.



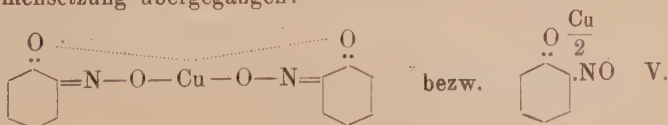
Dieses [Nitroso-hydroxylamin]-ammoniumsalz (II) wurde nun mit kochender Natronlauge verseift, wodurch ein Salz von folgender Formel gebildet wurde:



Die konzentrierte wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes gibt nun auf Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Kupferacetatlösung nach dem Ansäuern mit Metaphosphorsäure eine graue Fällung, welche ein inneres komplexes Kupfersalz von der folgenden Zusammensetzung darstellt:



Dieses Kupfersalz besitzt sehr interessante Eigenschaften. Es ist in Wasser und in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht mit blaugrüner Farbe löslich und läßt sich z. B. aus Aceton in schönen hellgrauen Nadeln gewinnen. In reinem, festem Zustand ist es an der Luft und am Licht ganz beständig; enthält es jedoch Spuren von Säure, so wird es nach und nach tief rot. Löst man das graue, vollkommen reine Salz z. B. in Benzol, so wird ebenfalls die blaugrüne Lösung des Salzes nach und nach tief rot. Durch Kochen der Lösung geht jedoch dieser Farbenumschlag fast momentan vor sich. Aus der tiefroten Lösung fällt Petroläther einen fast schwarzen, krystallinischen Niederschlag aus. Das hellgraue, innere komplexe Kupfersalz (IV) ist in dem indifferenten Lösungsmittel quantitativ in ein fast schwarz gefärbtes neues, inneres, komplexes Kupfersalz von folgender Zusammensetzung übergegangen:



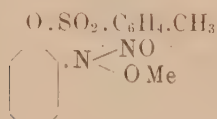
Aus der Formel (IV) sind somit zwei Atome Wasserstoff und zwei Moleküle NO entnommen. Beim Übergang des grauen Kupfersalzes (IV) in das rote (V), kann man immer rotbraune Dämpfe von N_2O_3 deutlich wahrnehmen.

Das rote Kupfersalz (V) ist aber bereits das Kupfersalz des gesuchten *o*-Nitroso-phenols, und man kann die freie Verbindung daraus am besten über das Calciumsalz gewinnen. Das Calciumsalz stellt tiefrot gefärbte Krusten mit stark grüngoldenem Oberflächenschimmer vor und ist in kaltem Wasser spielend leicht mit tiefroter Farbe löslich. Diese Lösung, mit Metaphosphorsäure angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt, färbt diesen tief smaragdgrün. Verdunstet man diese grüne Lösung rasch auf einem Uhrglas, so hinterbleiben schwach grünlich gelb gefärbte Nadeln von reinem *o*-Nitroso-phenol. Diese riechen äußerst stechend und sind ungemein flüchtig. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus der grünen Petroläther-Lösung größere Mengen von reinem *o*-Nitrosophenol bzw. *o*-Chinonmonoxim darzustellen, da der größte Teil dieser neuen Verbindung mit dem Petroläther flüchtig ist. Verdunstet man z. B. im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, so bleibt überhaupt kein Rückstand, dagegen färbt sich das Chlorcalcium vom gebildeten *o*-Nitrosophenol-calcium tief rot. Die smaragdgrünen Ätherlösungen des *o*-Nitrosophenols färben sich mit Spuren von Kupfer tief rot.

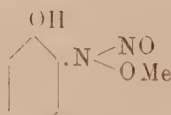
Wie erwartet, bildet das *o*-Nitroso-phenol mit einer großen Reihe von Metallen innere komplexe Salze.

Bisher wurden das Kupfer-, das Eisen- und das Kobaltsalz in größeren Mengen dargestellt und analysiert. Das Eisensalz bildet glänzende, grünscharze Kryställchen, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Das Kobaltsalz ist wie das Kupfersalz fast schwarz gefärbt, löst sich aber in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe.

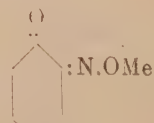
Wenn man auf dem eben angegebenen Wege *o*-Nitrosophenol darstellt, so gelangt man zu drei verschiedenen Typen von inneren komplexen Metallsalzen, die ein gewisses Interesse beanspruchen. Sie haben die allgemeinen Formeln:



(VI)



(VII)



(VIII)

Die beiden ersten Salze (VI und VII) sind innere komplexe Salze der *N*-Nitroso-arylhydroxylamine, die von Bamberger und Bau-

disch¹⁾ beim *N*-Nitroso-phenylhydroxylamin ausführlich beschrieben worden sind. *N*-Nitrosophenyl-hydroxylamin bildet nur mit Eisen und Kupfer innere komplexe Salze, ebenso verhält sich α -*N*-Nitroso-naphthylhydroxylamin²⁾. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den oben angegebenen Salzen VI und VII.

Durch die in *ortho*-Stellung befindliche Hydroxylgruppe bzw. auch die veresterte Hydroxylgruppe ($\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$) hat sich die Eigenschaft der Nitroso-hydroxylamingruppe $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ mit Eisen und Kupfer innere komplexe Salze zu bilden, auf viele andere Metalle erweitert. Über diese, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Metallsalze, wird später ausführlich berichtet werden.

Zum *o*-Nitroso-phenol gelangt man noch auf einem zweiten, kürzeren Weg. Der oben beschriebene *p*-Toluolsulfonsäure-[*o* hydroxyl-amino-phenyl]-ester, Formel (I), wird in essigätherischer Lösung mit Silberoxyd zu *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester oxydiert. Dieser Nitroso-körper existiert in zwei starren Formen, von denen die eine grün, die andere weiß ist. Die grüne monomere Form geht leicht in die weiße polymere über³⁾.

Dieser Nitroso-körper wird nun einfach mit Kalkbrei gekocht, wodurch der Ester verseift und das Calciumsalz des *o*-Nitroso-phenols gebildet wird.

Experimenteller Teil.

p-Toluolsulfonsäure-[*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester aus
p-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester (Formel I).

10 g reiner Ester vom Schmp. 81.5° werden in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst; in diese klare Lösung wird trocknes Ammoniakgas bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei bis auf 35–40°. Dann leitet man neben Ammoniak Schwefelwasserstoff in sehr kräftigem Strome so lange ein, bis die tief rotbraune Lösung von Schwefelammonium-Krystallen durchsetzt ist. Man läßt nun 24 Stunden im Eisschrank stehen, gießt dann das Reaktionsgemisch in Kochsalzlösung und wäscht dann das filtrierte schneeweiße Hydroxylamin, so lange mit destilliertem Wasser, bis jede Spur Schwefelammonium entfernt ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ und das gewonnene Produkt vollkommen rein. Für die Analyse wurde es aus Benzol umkrystallisiert. Die schneeweißen Nadeln des reinen Hydroxylamins sind äußerst beständig. Schmp. 112.5° (Badtemperatur 20°).

¹⁾ B. 42, 3568 [1909].

²⁾ Ch. Z. 1911, 1141.

³⁾ s. a. Bamberger, B. 43, 1842 [1910].

Es löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht schon in der Kälte, und diese Lösungen zeigen alle Hydroxylamin-Reaktionen.

0.4196 g Sbst.: 19.8 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{13}H_{13}O_4NS$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.11.

Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-*[o*-nitroso-hydroxylamino-phenyl]-esters.

10 g reiner (s. oben) Hydroxylamin-ester von Schmp. 112.5° werden in 150 ccm Benzol suspendiert, und dann wird in diese Suspension so lange trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis alles Hydroxylamin gelöst ist. Zu der klaren Lösung gibt man nun auf einmal Amylnitrit im Überschuß (ther. 1 Mol.) hinzu und saugt den ausgeschiedenen schneeweißen Niederschlag nach einigem Stehen ab. Mit Benzol und Äther gewaschen, erhält man ihn sofort rein. Zur Analyse wurde er in absolutem alkoholischem Ammoniak gelöst und mit über Natrium getrocknetem Äther ausgefällt. Das schneeweiße Ammoniumsalz wird beim Liegen an der Luft schon nach 2 Stunden gelb und schließlich schmutzig-braun.

Ausbeute fast quantitativ. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Schmp. 119° (Badtemperatur 110°).

0.1021 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 734 mm).

Ber. N 12.91. Gef. N 12.62.

p-Toluolsulfonsäure-*[o*-nitroso-hydroxylamino-phenyl]-ester, $CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_4.N(NO).OH$.

2 g reines Ammoniumsalz (s. oben) werden in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst, die Lösung bei 0° mit normaler, auf 0° gekühlter Metaphosphorsäurelösung versetzt. Die freie Säure scheidet sich schneeweiß aus. Die abgesaugten, mit Wasser gewaschenen Krystalle werden für die Analyse in absolutem Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 76.5° (Badtemperatur 20°).

Die schneeweiße Substanz zersetzt sich an der Luft unter Verfärbung sehr rasch.

0.2110 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 722 mm).

Ber. N 9.11. Gef. N 9.07.

o-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Kupfer.

10 g Ammoniumsalz (Formel II) (1 Mol.) wurden mit 2 Mol. = 2.5 g in möglichst wenig Wasser gelöstem, reinstem Natriumhydroxyd $\frac{1}{2}$ Stunde auf freier Flamme gekocht. Die verseifte, tiefrote Flüssigkeit wurde auf 0° gekühlt und hierauf mit einer möglichst

konzentrierten Lösung von 1 Mol. = 2.3 g Kupferacetat in 13 ccm Wasser versetzt. Zu dieser kalten Lösung gibt man nun kalte konzentrierte Metaphosphorsäure-Lösung bis zu schwach saurer Reaktion hinzu. Das Kupfersalz scheidet sich als grauer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit sehr wenig Eiswasser gewaschen wird. Das Gelingen der hier beschriebenen Operation hängt sehr von der Konzentration und Temperatur der angewandten Lösungen ab. Zur Reinigung löst man das graue Kupfersalz in kaltem Essigäther und fällt mit Ligroin aus. Auf die interessanten Eigenschaften dieses Salzes ist schon im theoretischen Teil hingewiesen worden.

0.2661 g Sbst.: 35.8 ccm N (21°, 712 mm).

Ber. N 15.1. Gef. N 14.78.

Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium (vergl. Formel III). 10 g reines unverseiftes Ammoniumsalz vom Schmp. 119.5° (s. oben) werden mit 2 Mol. = 2.5 g in wenig Wasser gelöstem reinstem Natriumhydroxyd kochend verseift. Die tiefrote Lösung wird auf 0° gekühlt, im Scheidetrichter mit Äther überschiebt und in Gegenwart von Eisstücken mit gekühlter Metaphosphorsäurelösung durchgeschüttelt. Die ätherische, tiefrot gefärbte Schicht wird mit Eiswasser mehrere Male gewaschen, dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Es schieden sich schwach rot gefärbte Blättchen aus, die filtriert, in alkoholischem Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit absolutem Äther ausgefällt wurden.

Das reine Salz stellt schneeweiße, stark glänzende Blättchen dar, die sich an der Luft rasch zersetzen. Schmp. 136.5°.

0.0970 g Sbst.: 22.3 ccm N (22°, 720 mm).

Ber. N 24.43. Gef. N 24.56.

Kupfer-Salz. 5 g reines graues Kupfersalz (s. oben) werden mit 150 ccm Essigäther auf dem Wasserbade unter Rückfluß drei Stunden erhitzt. Im Kühler sind rote Dämpfe von N_2O_3 sichtbar. Die tiefrote Lösung wird bis auf 40 ccm eingengt und dann in der Kälte mit Petroläther ausgefällt. Das *o*-Nitrosophenolkupfer fällt fast quantitativ in reinem Zustande aus. Aus heißem Alkohol erhält man tiefrote, fast schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

0.2142 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 713 mm).

Ber. N 9.12. Gef. N 9.35.

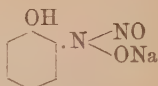
o-Nitroso-phenol-Eisen (vergl. Formel VIII).

Man säuert die Lösung des *o*-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Natriums in Gegenwart von Eisenchlorid mit Metaphosphorsäure an und schüttelt mit Essigäther aus. Die tiefrote, gewaschene und getrocknete Essigäther-Lösung wird am Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Es spalten sich wieder Stickoxyd und Wasserstoff ab, und das rote *o*-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Eisen geht in *o*-Nitroso-

phenol-Eisen über. Ligroin fällt aus dieser Lösung das Eisensalz rein aus. Schöne, glänzende, grünschwärze Kryställchen.

0.1031 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 724 mm).

Ber. N 9.95. Gef. N 10.14.

Kobalt-Salz. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes  wird in Gegenwart von Kobaltacetat in der Kälte (0°) mit Phosphorsäure angesäuert und mit Essigäther ausgezogen. Die tiefrote, gewaschene und getrocknete, ätherische Schicht wird auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Im Kühler zeigen sich wieder die rotbraunen Dämpfe von N₂O₃. Petroläther fällt aus der tiefroten Lösung in der Kälte das reine Kobaltsalz in fast schwarzen Kryställchen aus.

0.1100 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 730 mm).

Ber. N 9.9. Gef. N 10.2.

Darstellung von freiem *o*-Nitroso-phenol aus dem *o*-Nitroso-phenol-Kupfer.

0.5 g reines Kupfersalz wird mit einer Calciumhydroxyd-Lösung auf freier Flamme gekocht, bis alles Kupfersalz zersetzt ist. Man filtriert von gebildetem Kupferoxyd ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man im wenig Wasser auf und dampft diese Lösung nochmals zur Trockne ein. Es bleibt nun fast reines *o*-Nitroso-phenol-Calcium in roten Krusten mit grün-goldenem Oberflächenschimmer zurück. Das Calciumsalz wird abermals in Wasser gelöst, diese tiefrote Lösung mit Petroläther überschichtet und mit Metaphosphorsäure angesäuert. Das Petroläther färbt sich beim Durchschütteln tief smaragdgrün und enthält nun reines *o*-Nitroso-phenol gelöst. Verdunstet man diese Lösung möglichst rasch durch Abblasen auf einem Uhrglas, so bleiben grünlich gelbe Nadeln zurück, die reines festes *o*-Nitroso-phenol darstellen. Dasselbe ist jedoch so flüchtig, daß wir bis jetzt keine größeren Mengen des festen Produktes gewinnen konnten.

Es riecht äußerst stechend. Löst man es wieder in organischen Lösungsmitteln, so geben die tiefgrünen Lösungen wieder alle Reaktionen des *o*-Nitrosophenols bezw. *o*-Chinonoxims.

p-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester.

Eine Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester in 25 ccm wasserfreiem Essigäther wurde unter Zusatz von 4 g entwässertem Natriumsulfat und 3 g wasserfreiem Silberoxyd etwa 40 Minuten lang auf der Maschine geschüttelt. Die zuvor farblose Lösung färbt sich grün, die Reaktionen auf Hydroxylamin verschwinden. Das vom Silberschlamm getrennte Filtrat wurde auf einem Uhrglas

rasch zur Trockne verdunstet. Man bekommt einen festen Rückstand, der aus grünen und weißen Krystallen besteht. Die grünen Krystalle schmelzen ca. bei 45°, die weißen scharf bei 87.5—88.5° (Badtemperatur 65°). Die weiße Modifikation krystallisiert aus Äthylalkohol in glänzenden Nadeln, welche in Äther und Essigäther sehr leicht löslich sind. Aus den *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester kann man durch Kochen des Esters mit Kalkbrei sehr leicht das Calciumsalz des *o*-Nitroso-phenols gewinnen.

Bei diesen Arbeiten wurden wir in dankenswerter Weise von Hrn. Rothschild unterstützt, welcher die Untersuchung nun weiter fortsetzt. Chemisches Institut der Universität in Zürich.

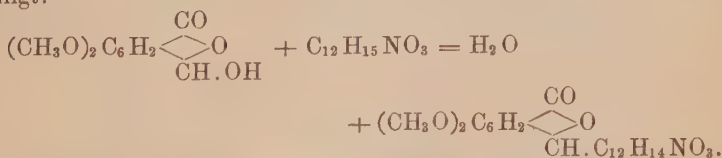
150. Martin Freund und Karl Fleischer:

Über die Konstitution des Isonarkotins und die Synthese hochmolekularer Derivate des Narkotins.

[Aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Vor längerer Zeit hat Liebermann¹⁾ bei dem Versuch, durch Kondensation von Hydrokotarnin und Opiansäure zum Narkotin zu gelangen, nicht dieses, sondern ein Isomeres erhalten, welches er als Isonarkotin bezeichnete. Über seine Konstitution hat Liebermann keine näheren Angaben gemacht und nur, gestützt auf das lactonartige Verhalten der Base, die Ansicht geäußert, daß die Opiansäure sich in der tautomeren Form, als Oxymekonin, an der Reaktion beteiligt:



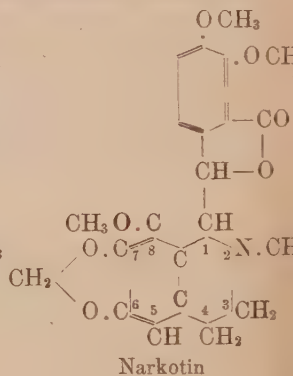
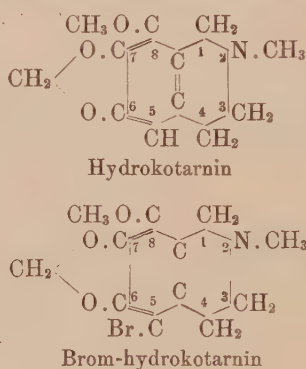
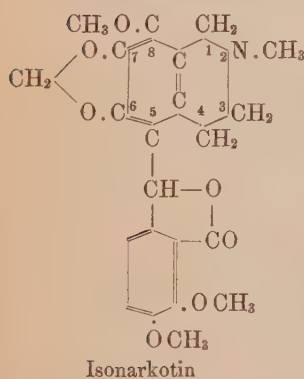
Nachdem Freund und Daube²⁾ erkannt hatten, daß das einzige, im Benzolkomplex des Hydrokotarnins noch vorhandene Benzolwasserstoffatom bei der Behandlung mit Formaldehyd sehr leicht substituiert wird, lag die Vermutung nahe, daß auch bei der Synthese des Isonarkotins des Opian(lact)ylrest³⁾ an dieser Stelle in das Molekül

¹⁾ B. 29, 184, 2040 [1896].

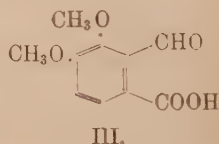
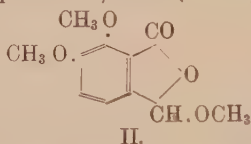
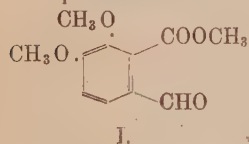
²⁾ Vergl. die nachstehende Arbeit.

³⁾ Es erscheint wünschenswert, überall, wo die Opiansäure in der Lactonform in Reaktion tritt, dies auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen. Die übliche Unterscheidung der beiden Reihen von Estern der Opiansäure

des Hydrokotarnins eintritt. Diese Auffassung suchten wir dadurch zu beweisen, daß wir das Brom-hydrokotarnin, in welchem das reaktionsfähige Wasserstoffatom (5) durch Brom ersetzt ist, mit Opian-säure zu kondensieren versuchten, wobei, wie erwartet, die Ausgangs-materialien unverändert zurückerhalten wurden¹⁾. Demzufolge wäre Isonarkotin als (5)-Opian(lact)yl-hydrokotarnin aufzufassen²⁾.

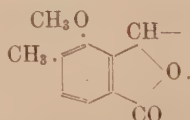
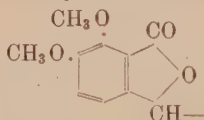


als Opiansäureester und Opiansäure- ψ -ester (I u. II)



könnte zu Verwechslungen führen, da es auch eine Pseudoopiansäure (III) gibt, bei der die Existenz von normalen und ψ -Estern ebenfalls voranzusehen ist.

Wir schlagen daher vor, die Lactonform der Opiansäure und ψ -Opian-säure Opian(lact)säure bzw. ψ -Opian(lact)säure und ihre Reste »Opian(lact)yl« bzw. » ψ -Opian(lact)yl« zu benennen:

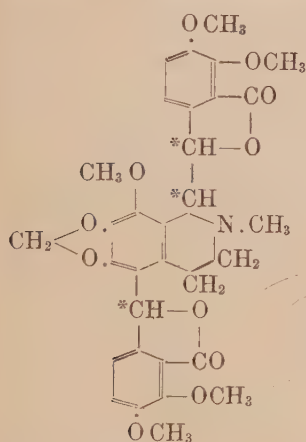


Demnach wären die beiden Reihen von Estern als Opiansäureester und Opian(lact)säureester bzw. ψ -Opiansäureester und ψ -Opian(lact)säureester zu bezeichnen.

¹⁾ Der Versuch wurde genau nach den Angaben von Liebermann ausgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle von Hydrokotarnin die äquivalente Menge Bromhydrokotarnin angewendet wurde.

²⁾ Diese Ansicht haben wir schon vor längerer Zeit ausgesprochen (vergl. Z. Ang. 22, 2471 [1909]). Später ist die gleiche Auffassung auch von Perkin und Robinson (Soc. 99, 777 [1911]) geltend gemacht worden.

Aus diesen Formeln läßt sich erkennen, daß das reaktive Benzolwasserstoffatom 5 des Hydrokotarnin-Komplexes, durch dessen Substitution das Isonarkotin entsteht, im Narkotin frei vorhanden ist. Es war daher zu erwarten, daß auch das Narkotin der Kondensation mit Opiansäure fähig sein würde. Der Versuch hat gelehrt,

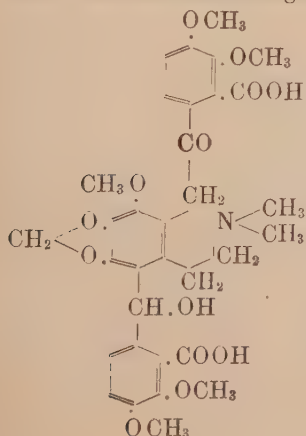


daß sich die Komponenten in der Tat in der vorausgesehenen Weise mit einander vereinigen lassen. Die Formel weist drei asymmetrische Kohlenstoffatome auf, von denen zwei dem Narkotin angehören, während das dritte durch den eingetretenen Opian(lact)ylrest neu hinzugekommen ist. Nimmt man an, daß durch den in der Kälte verlaufenden Kondensationsprozeß die sterischen Verhältnisse des Narkotins keinerlei Veränderung erfahren haben, so wird der Theorie nach das durch die Synthese eingeführte asymmetrische Kohlenstoffatom die Bildung von zwei stereoisomeren

Basen hervorrufen. In der Tat gelang es, aus dem Reaktionsprodukt zwei Körper von der Zusammensetzung $C_{32}H_{31}NO_{11}$ zu isolieren, die als α - u. β -Opian(lact)yl-narkotin bezeichnet worden sind.

Der Umstand, daß sich das Isonarkotin, wie wir festgestellt haben, mit Opiansäure nicht kondensieren läßt, bildet einen Beweis sowohl für die Formel des Isonarkotins wie für die der beiden isomeren Opian(lact)yl-narkotine.

Um ihre Konstitution noch weiter zu stützen, haben wir einige Versuche mit dem leichter zugänglichen α -Opian(lact)yl-narkotin ausgeführt.



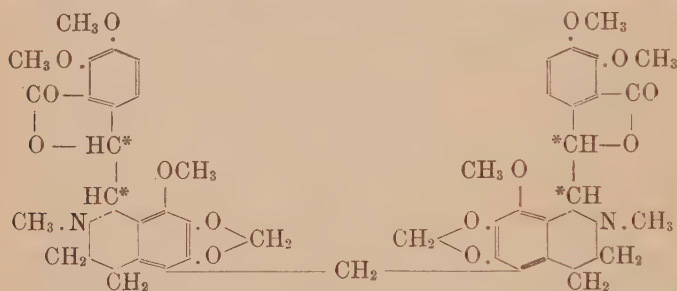
Das Jodmethylat des α -Opian(lact)yl-narkotins läßt sich durch Silberoxyd in eine Ammoniumbase überführen; durch starkes Alkali wird diese zu einer Aminosäure der Zusammensetzung $C_{33}H_{37}NO_{13}$ aufgespalten, die in Form ihres Chlorhydrats $C_{33}H_{37}NO_{13}, HCl$ analysiert wurde. Der Vorgang ist der Bildung des Narceins aus Narkotin ganz analog. Demnach wäre der neuen Verbindung, die noch weiter untersucht werden soll, die nebenstehende Formel zuzuschreiben. Wir haben, um anzudeuten, daß der Opian(lact)yl-Rest durch Wasseraufnahme aufgespalten wor-

den ist, die Verbindung α -(5)-O pian(lact)yl-hydrat-narcein benannt.

Es schien ferner von Interesse zu ermitteln, ob sich das Narkotin, analog dem Hydrokotarnin¹⁾, auch mit Formaldehyd gemäß der Gleichung

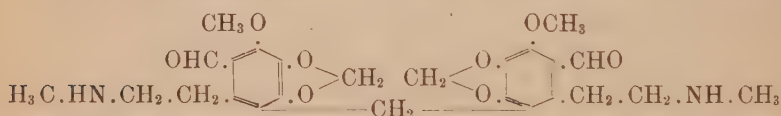


umsetzen läßt. Eine solche Kondensation findet tatsächlich statt; der entstehende Körper enthält zwei Narkotin-Moleküle, die durch eine Methylengruppe vereinigt sind. Er ist dem Methylen-di-hydrokotarnin analog gebaut und dementsprechend Methylen-di-narkotin genannt worden. Trotz des ansehnlichen Molekulargewichts ($M = 838.4$) ist die Substanz eine gut krystallisierbare Verbindung, deren Formel:



vier asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Das neue Produkt ist linksdrehend.

Durch Oxydation wurde die Base zum Methylen-di-kotarnin



abgebaut, welches gleich dem Kotarnin gelb gefärbte Salzlösungen bildet und durch gut krystallisierende Salze charakterisiert ist.

Wie zu erwarten, ließ sich eine Kondensation von Isonarkotin mit Formaldehyd nicht bewerkstelligen. Auffällig ist dagegen die Beobachtung, daß Kotarnin, wie verschiedene von uns angestellte Versuche dargetan haben, weder mit Formaldehyd, noch mit Opian-säure in analoger Weise wie das Hydrokotarnin zu reagieren vermag, obwohl beide Verbindungen in saurer Lösung als Isochinolin-derivate aufzufassen sind und im Benzolkomplex das betreffende reaktionsfähige Wasserstoffatom enthalten. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Basen ist um so auffälliger, als sie mit Brom

¹⁾ Vergl. Freund und Daube.

in gleicher Weise reagieren und das Wasserstoffatom unter Bildung von Bromkotarnin resp. Bromhydrokotarnin substituiert wird. Die schon von Liebermann¹⁾ konstatierte Tatsache, das Hydrohydrastinin mit Opiansäure nicht glatt reagiert, haben wir nochmals bestätigt. Wir haben ferner einige Versuche angestellt, Hydrastin und Papaverin mit Opiansäure zu kondensieren. Die erhaltenen Produkte ließen sich aber nicht krystallisieren und wurden daher nicht weiter untersucht.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß die verschiedenen, im Liebermannschen Laboratorium aus Hydrokotarnin und Derivaten der Opiansäure bzw. Phthalaldehydsäure erhaltenen Verbindungen; das Brom-isonarkotin, das Nitro-isonarkotin, das Methylnorisonarkotin, des Hydrokotarnin-phthalid, eine ganz analoge Formel zuzuschreiben ist, wie dem Isonarkotin selbst. In derselben Weise ist das Oxybenzyl-hydrokotarnin²⁾ zu formulieren, welches aus 1 Mol. Hydrokotarnin und 1 Mol. Benzaldehyd entsteht, während die von Kersten³⁾ erhaltenen Kondensationsprodukte aus 1 Mol. Benzaldehyd resp. Piperonal und 2 Mol. Base dem Methylen-di-hydrokotarnin von Freund und Daube und dem in dieser Abhandlung beschriebenen Methylen-di-narkotin analog sind.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Narkotin mit Opiansäure.

(α - und β -Opian(lact)yl-narkotin.)

Ein inniges Gemisch von 41.3 g Narkotin und 21.0 g Opiansäure ($\frac{1}{10}$ Mole) wurde mit 200 g (ca. 120 ccm) eiskalter Schwefelsäure (bereitet im Verhältnis von 73 g 96-prozentiger Schwefelsäure zu 27 g Wasser) übergossen und 1—2 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Es bildet sich eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, die nur wenige Partikel ungelöster Substanz enthält. Beim Ausgießen in Eiswasser fällt ein schwer lösliches Sulfat als weißer, zäher, seidenglänzender Klumpen aus. Dieser wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in verdünntem Alkohol gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wodurch das Gemenge von α - und β -Opian(lact)yl-narkotin als bald erhärtender Klumpen gefällt wird. Nach dem Trocknen auf Ton wurde in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gelöst und filtriert. Es krystallisierten 24.5 g der α -Verbindung, die nach nochmaligem Umkrystallisieren rein vom Schmp. 199° erhalten wurde. Durch Eindunsten der Mutterlaugen wurden

¹⁾ B. 29, 2040 [1896].

²⁾ Liebermann, B. 29, 186, 2045 [1896].

³⁾ B. 31, 2101 [1898].

35 g Substanz gewonnen, die mit einer zur Lösung ungenügenden Menge absoluten Alkohols ausgekocht und heiß abgesaugt wurden. Die auskrystallisierte Substanz wurde wieder mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol ausgekocht und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Während die ungelöst verbliebenen Anteile noch eine größere Menge des α -Opian(lact)yl-narkotins ergaben, schied die alkoholische Lösung schließlich die β -Base in feinen, weißen Nadelchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 173—175° schmolzen.

α -Opian(lact)yl-narkotin

ist in Wasser unlöslich, in Aceton, Benzol, Äther schwer. In Methyl- und Äthylalkohol sehr schwer löslich, wodurch es sich deutlich von der β -Base unterscheidet. In Chloroform ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in Drusen, die aus zentrisch gelagerten, haarfeinen Nadelchen bestehen. Schmp. 199° unter kurzer vorheriger Veränderung ohne Gasentwicklung.

Die Base enthält wechselnde Mengen von Alkohol. Bei zwei Materialien, die sich langsam aus der Lösung von Alkohol und Chloroform abschieden, wurde durch 1½-stündiges Trocknen auf 125—135° ein Alkoholgehalt von 8.08 % bzw. 7.95 % festgestellt, während sich für ein Molekül Krystallalkohol 7.06 % berechnet. Dagegen enthielt ein anderes, schnell krystallisiertes Präparat nur 2.72 % Alkohol.

Zur Analyse gelangte ein bei 136° auf Konstanz getrocknetes Material.

0.1757 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₂H₃₁NO₁₁ (M 605.3). Ber. C 63.43, H 5.16.

Gef. » 62.79, 62.87, » 5.51, 5.46.

Die Base ist linksdrehend.

0.4012 g Sbst., gelöst in Chloroform. Volumen der Lösung = 10 cm, t = 12°, l = 5 cm, $\alpha_D = -1^\circ 54'$, $[\alpha]_D^{12} = -94.73^\circ$.

Mit Mineralsäuren bildet die Base ölige Salze, die in Wasser schwer, leicht in verdünntem Alkohol löslich sind. Durch Alkali oder Ammoniak wird die Base wieder ausgefällt.

Beim Erhitzen des α -Opian(lact)yl-narkotins mit Alkali (1:1) tritt Aufspaltung der Lactonbindungen unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen Alkalisalzes ein. Beim Ansäuern wird die Ausgangsbasis zurückgebildet.

Beim Erwärmen der Base mit Perhydrol auf dem Wasserbade bildet sich ein öliges Oxyd, das nach einigen Tagen zu einer gelben, glasartigen Masse erstarrt, die aber nicht krystallisiert.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das α -Opian(lact)yl-narkotin eine schöne, violettrote Färbung, die aber weniger intensiv ist, als die des Isonarkotins. Während die Färbung des letzteren auf Zusatz eines Tröpfchens verdünnter Salpetersäure verschwindet, schlägt die Färbung des α -Opian(lact)yl-narkotins unter gleichen Bedingungen in ein intensives Schmutzig-rot um, das sich nach und nach entfärbt.

β -Opian(lact)yl-narkotin

ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht dagegen in warmem Alkohol, Benzol, kaltem Chloroform und Aceton.

Das Analysenmaterial wurde 1 Stunde bei $125-128^{\circ}$ zur Konstanz getrocknet.

0.1374 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_{11}$. Ber. C 63.43, H 5.16.

Gef. » 63.33, » 5.54.

Die Base ist linksdrehend.

0.4439 g Sbst., gelöst in Chloroform. Volumen der Lösung = 10 ccm, $t = 12.5^{\circ}$, $l = 5$ cm, $\alpha_D = -2^{\circ}18'$, $[\alpha]_D^{12.5} = -103.6^{\circ}$.

α -Opian(lact)yl-narkotin-Jodmethylat. Entsteht beim $2\frac{1}{2}$ –3-stündigem Kochen der Chloroformlösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl. Die nach dem Abdunsten von Chloroform und Jodmethyl zurückbleibende harte, gelbliche Masse gibt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein weiße, glänzende Blättchen, die bei 210° sich zu verändern beginnen, um bei 233° sich vollständig zu zersetzen. In Wasser sowie Alkohol schwer löslich, in heißem, verdünntem Alkohol leicht löslich.

0.1500 g Sbst.: 0.2853 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 0.1234 g Sbst.: 0.2341 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.4522 g Sbst.: 0.1385 g AgJ.

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{NJ} + \text{H}_2\text{O}$ (M 765.3).

Ber. C 51.74, H 4.74, J 16.59.

Gef. » 51.87, 51.74, » 4.80, 5.03, » 16.55.

0.4036 g Sbst. verloren beim $1\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen bei 128° 0.0080 g an Gewicht.

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{NJ} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.35. Gef. H_2O 1.98.

Pikrat des α -Opian(lact)yl-narkotins. Alkoholische Pikrinsäure fällt aus der Chloroformlösung der Base einen gelben Niederschlag, der in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich ist. Aus einem Gemisch beider krystallisieren gelbe, mikroskopische, quadratische Täfelchen. Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 217° unter kurzer vorheriger Veränderung.

0.1396 g Sbst.: 8.6 ccm N (22° , 760 mm). — 0.1684 g Sbst.: 10.2 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_{11}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ (M 834.3). Ber. N 6.71. Gef. N 6.94, 6.90.

β -Opian(lact)yl-narkotin-Jodmethylat. 2 g Base wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und $2\frac{1}{4}$ Stdn. mit überchüssigem Jodmethyl gekocht. Die nach dem Abdunsten des Chloroforms und Jodmethyls zurückbleibende gelbe Masse wurde zweimal aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem sie sich zunächst ölig abscheidet, um später krystallinisch zu erstarren. Das Jodmethylat bildet ein schwach gelbliches, glanzloses Pulver. Die Substanz fängt sich von 190° an zu verfärben, sintert von 200° an, um sich bei 222° unter Gasentwicklung vollständig zu zersetzen.

Einwirkung von Salpetersäure auf α -Opian(lact)yl-narkotin.

5 g α -Opian(lact)yl-narkotin wurden mit 70 ccm Wasser und 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) auf dem Wasserbade 3 Stdn. bei 50° erwärmt. Die sich bildende klare, hellgelbe Lösung gab beim Neutralisieren mit fester Soda eine Fällung. Sie wurde abfiltriert und mit heißem Wasser extrahiert. Die klare, wäßrige Lösung schied nach dem Einengen und Erkalten einen Brei feiner, gelblicher Nädelchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser sich bei 206° unter vorheriger Verfärbung zersetzten. Die Analyse hat folgende Werte ergeben.

0.1218 g Sbst.: 0.2431 g CO_2 , 0.0527 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 6.2 ccm N (22° , 713.5 mm).

Gef. C 54.44, H 4.84, N 5.29.

Ein sicherer Schluß bezüglich der Zusammensetzung der Substanz läßt sich hierans nicht ableiten.

Das Filtrat der mit Soda ausgefällten Substanz gab beim Versetzen mit starkem Alkali einen bräunlich-gelben Niederschlag, der sich in dem überschüssigen Alkali wieder löste, beim Ansäuern aber nicht wieder ausfiel.

α -(5)-Opian(lact)yl-hydrat-narcein.

10 g α -Opian(lact)yl-narkotin wurden in das Jodmethylat übergeführt und seine wäßrig-alkoholische Lösung durch überschüssiges Silberoxyd entjodet. Das hellgelbe, Ammoniumbase enthaltende Filtrat durch Erwärmen vom Alkohol befreit und nach dem Hinzufügen von 15 g Stangenkali kurze Zeit bis zum gelinden Sieden erhitzt, ergab beim Erkalten ein halbfestes, gelbes Harz, das sich nach Abgießen der überstehenden Lauge in Wasser leicht lösen ließ. Salzsäure fällte aus dieser Lösung einen weißen, teils klumpigen, teils flockigen Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton gepreßt wurde. Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisieren weiße, verfilzte Nä-

delchen, die sich bei 180° verändern, um sich bei 193° unter Aufblähen zu zersetzen. Die Substanz war halogenhaltig.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 115° 1½ Stdn. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verlor dabei 7,92% an Gewicht (Für 1 Mol. Krystallalkohol 6,23% berechnet).

0.1756 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₃₃H₃₇NO₁₃, HCl. Ber. C 57.24, H 5.54.
Gef. » 56.56, 57.01, » 5.39, 5.55.

In heißem Wasser ist die Substanz leicht löslich und scheidet sich daraus gallertartig ab. In kaltem Ammoniak ist sie leicht löslich.

Kondensation von Narkotin mit Formaldehyd. (Methylen-di-narkotin).

Eine Mischung von 61.5 g Narkotin (0.15 Mol) und 45 ccm wäßriger Formaldehydlösung (35-proz.) wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit 225 g (ca. 140 ccm) Schwefelsäure [bereitet im Verhältnis von 80 g Schwefelsäure (96-proz.) zu 20 g Wasser] übergossen. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank bildete sich eine klare Lösung, in der nur wenige ungelöste Stücke suspendiert waren. Von diesen wurde in Eiswasser abgegossen. Das sich ausscheidende, schwerlösliche, weiße, zähe, seidenglänzende Sulfat wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base als weißer Niederschlag abscheidet, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach kurzem Digerieren mit Alkohol in der Wärme nimmt das Material krystallinische Beschaffenheit an. Der nach dem Erkalten abgesaugte und getrocknete Körper ist ein weißes, staubiges Pulver, das bei 215—216° schmilzt, von 200° sich verfärbend (Ausbeute 57.1 g). Nochmals aus Alkohol-Chloroform umkrystallisiert, wurde die Base in kleinen undeutlichen Krystallen von demselben Schmelzpunkt erhalten.

0.1550 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 4.7 ccm N (14.5°, 713 mm).

C₄₅H₄₆O₁₄N₂ (M 838.4). Ber. C 64.42, H 5.53, N 3.34.
Gef. » 64.46, » 5.54, » 3.29.

Das Methylen-di-narkotin ist linksdrehend.

0.4348 g Sbst., in Chloroform gelöst. Vol. der Lösung = 10 ccm, *l* = 5 cm, α_D = -2°2', [α]_D = -93.4°.

Die Base ist in Äther und Alkohol schwer löslich, leichter in Aceton und warmem Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt schwache Gelbfärbung ein, die auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure in schmutzigrot umschlägt, um sich sofort wieder zu entfärben.

Jodmethylat. Wird die Chloroformlösung der Base eine Stunde mit überschüssigem Jodmethyl gekocht, so fällt ein schweres Öl aus, das nach dem Abdunsten von Chloroform und Jodmethyl nach kurzer Zeit erstarrt und zu einem staubigen, hellgelben Pulver zerfällt. Es löst sich in heißem Wasser, scheidet sich aber daraus als bald erstarrendes Öl ab, ohne zu krystallisieren.

Pikrat. Alkoholische Pikrinsäure erzeugt in der Chloroformlösung der Base einen gelben Niederschlag, der aus Alkohol-Chloroform in krystallinischer Form erhalten werden kann. Das gelbe Pulver verändert sich bei 165°, um sich bei 173° zu zersetzen und besitzt die Eigenschaft, im Sonnenlichte sich ziegelrot zu färben.

0.1211 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 714 mm). — 0.1159 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{57}H_{52}O_{28}N_8$ (M 1296.5). Ber. N 8.64. Gef. N 8.23, 8.24.

Methylen-di-kotarnin.

100 g Methylen-di-narkotin wurden mit 600 ccm Wasser und 180 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur nicht über 40° stieg und nach ca. 9 Stunden vollständige Lösung eintrat. Beim Übersättigen mit fester Soda trat eine geringe Abscheidung ein, welche abfiltriert wurde. Als das Filtrat hierauf mit ca. 1 l Natronlauge (10 %) versetzt wurde, schied sich das Methylen-di-kotarnin als fein verteilter, gelber Niederschlag aus. Die Base, welche in diesem Zustande in kaltem Wasser leicht löslich ist, wurde scharf abgesaugt, mit etwas 10-prozentiger Natronlauge nachgewaschen, sofort in 90 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und mit einer heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung von 40 g Bromkalium versetzt. Beim Stehen über Nacht begann das Bromhydrat der Base in makroskopischen Tafeln zu krystallisieren. Nach dreitägigem Stehen hatten sich 24 g prachtvoll krystallisiertes Bromhydrat von schwach bräunlicher Farbe ausgeschieden. In kaltem Wasser und heißem Alkohol ist es leicht, in kaltem Alkohol dagegen schwer löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde es in gelben, prismatischen Stäbchen erhalten, die sich unter vorheriger Schwarzfärbung bei ca. 240° zersetzen.

Als zweite Fraktion schied die essigsäure Lösung noch 16.5 g Bromhydrat aus, das etwas bräunlich gefärbt war, aber durch Kochen der alkoholischen Lösung mit etwas Tierkohle als hellgelbes Präparat vom gleichen Schmelzpunkt erhalten wurde.

Bei längerem Stehen schieden sich aus der essigsäuren Lösung auch anorganische Salze aus. Deshalb wurde auf eine weitere Aufarbeitung dieser Laugen verzichtet. Gesamtausbeute an Bromhydrat 40.5 g.

Zur Analyse wurde das aus Alkohol umkrystallisierte Bromhydrat 1½ Stunden bei 125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verlor dabei

8.72 %. Die Analysenwerte der so getrockneten Substanz weisen darauf hin, daß sie noch ein Molekül Wasser enthält, dessen Bestimmung aber nicht ausführbar war, da beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150°) Zersetzung einzutreten begann.

0.1602 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₂₅H₂₈O₆N₂Br₂ (M 612.2). Ber. C 49.00, H 4.61.

C₂₅H₂₈O₆N₂Br₂ + H₂O (M 630.2). » » 47.61, » 4.79.

Gef. » 48.00, 47.69, » 4.81, 4.77.

Aus dem Bromhydrat wird das freie Methylen-di-kotarnin am besten in der Weise erhalten, daß die verdünnte, wäßrige Lösung im Schütteltrichter mit viel Äther überschichtet, hierauf die Base durch Zusatz von überschüssiger, 10-prozentiger Natronlauge in Freiheit gesetzt und der entstehende Niederschlag sofort in den Äther geschüttelt wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt die Base in warzigen Aggregaten zurück. Sie bildet nach dem Waschen mit Äther und Trocknen auf Ton ein leichtes, schwach gelblich-weißes Pulver, das sich unter vorheriger Verfärbung bei 132° zersetzt.

Die so dargestellte Base ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und scheidet sich daraus amorph ab. Sie löst sich ferner leicht in heißem Benzol. Sehr leicht schon in kaltem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem und warmem Ligroin, sowie in Äther. Jedoch konnte die Substanz aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden.

Zur Analyse wurde die Base bei 100° 1 Stunde getrocknet, wobei nach Gewichtsverlust von 5.89 % Konstanz eintrat.

0.1246 g Sbst.: 0.2831 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₂₅H₃₀O₈N₂. Ber. C 61.70, H 6.21.

Gef. » 61.97, » 6.45.

Das Jodhydrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die wäßrige Lösung des Bromhydrats mit Jodkalium versetzt, und krystallisiert aus heißem Wasser in intensiv gelben Stäbchen. Zersetzungspunkt 235° unter Schwarzfärbung und Aufblähen.

0.1742 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 0.1910 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1057 g Sbst.: 3.5 ccm N (17.5°, 704 mm).

C₂₅H₂₈O₆N₂J₂ + H₂O (M 724.2).

Ber. C 41.43, H 4.17, N 3.87.

Gef. » 41.68, 41.51, 41.64, » 4.40, 4.43, 4.29, » 3.53.

Die Analysen weisen darauf hin, daß die Substanz ein Molekül Krystallwasser enthält. Dies wird, ähnlich wie beim Bromhydrat der Base, hartnäckig zurückgehalten und entweicht erst beim Erhitzen auf ca. 150°. Da das Jod-

hydrat sich bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt, konnte hier die Bestimmung des Krystallwassers ausgeführt werden.

0.8534 g Subst. verloren bei $1\frac{3}{4}$ -ständigem Trocknem bei 150° 0.0220 g an Gewicht.

$C_{25}H_{28}O_6N_2J_2 + H_2O$. Ber. H_2O 2.49. Gef. 2.58.

In absolutem Alkohol ist das Jodhydrat auch in der Siedehitze schwer löslich.

Herr Prof. Dr. Heinz in Erlangen hatte die Güte das Methylen-di-kotarnin in Form seines Bromhydrats der physiologischen Prüfung zu unterziehen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle besonders danken möchten. Er berichtet darüber Folgendes:

Methylen-di-kotarnin-Bromhydrat.

Besitzt keinerlei lokale Wirkungen: reizt nicht, anästhesiert nicht, ändert die Pupillenweite nicht, schädigt den Froschmuskel nicht, dagegen intensive resorptive Wirkungen: 0.005 g subcutan bewirken beim Frosch allmählich zunehmende Lähmung, die Lähmung ist z. T. zentral (Lähmung von Hirn- und Rückenmark), z. T. peripher, d. h. es erweisen sich die motorischen Nervenendigungen als unerregbar: Curare-artige Lähmung. Beim Warmblüter (Kaninchen) ist, wie so häufig, von dieser curareartigen Wirkung nichts zu spüren. Das Tier stirbt durch anderweitige Wirkungen, ehe es zur Lähmung der motorischen Nervenendigungen kommt. Vielmehr erzeugt hier 0.05 g subcutan Krämpfe, dann Collaps und Tod.

Im Blutdruck-Versuch (bei Kaninchen) erzeugen 0.005 g Blutdrucksteigerung (z. B. von 90 auf 108 mm Hg), zugleich aber Unruhe und Zuckungen. 0.01 g, in die Vena jugularis injiziert, bewirkt Krämpfe (von starken Blutdruckschwankungen begleitet), dann Abfallen des Blutdruckes unter immer hochgradiger Pulsverlangsamung, schließlich Herzlähmung.

Methylen-di-kotarnin-Bromhydrat ist also lokal ohne schädigende Wirkungen, resorptiv aber stark giftig. Die zu beobachtende Blutdrucksteigerung ist von unangenehmen Nebensymptomen (Erregungszuständen, Zuckungen, Krämpfen) begleitet. Relativ geringe Dosen bewirken Herzlähmung.

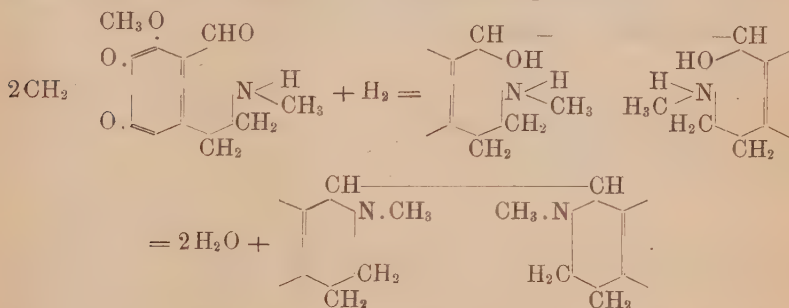
151. Martin Freund und Adolf Daube:

Über das »Methylen-di-hydrokotarnin«.

[Aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrokotarnin hat E. Bandow¹⁾ vor einiger Zeit eine Base erhalten, deren Entstehung er durch die Gleichung: $2C_{12}H_{15}NO_3 + O = H_2O + C_{24}H_{28}N_2O_6$ ausdrückte, und welche er als »Hydrodikotarnin« bezeichnete. Die Verbindung wäre dieser Formel zufolge isomer mit dem Bihydrokotarnin und Isobihydrokotarnin, welche Basen aus Kotarnin oder dessen Salzen unter der Einwirkung von Äthylenbromidmagnesium entstehen²⁾, wobei das Grignard-Reagens nur als Reduktionsmittel wirkt, so daß die Reaktion als Pinakonbildung aufzufassen ist:

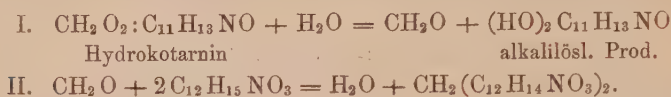


Um die Ursache der Isomerie der Bandowschen Base mit diesen beiden stereomeren Verbindungen aufzuklären, haben wir erstere nach den Angaben von Bandow hergestellt und dabei konstatiert, daß die Reaktion durchaus nicht so glatt verläuft, wie dies in der zitierten Abhandlung angegeben ist. Die aus der schwefelsauren Lösung, nach dem Verdünnen mit Eiswasser, mit Soda erhaltene Fällung löst sich nämlich zum größten Teil in Natronlauge. Aus dem darin unlöslichen Anteil ließ sich eine kleine Menge der Bandowschen Base gewinnen, die wir sowohl als solche, wie in Form ihrer Salze und des Jodmethylats analysiert haben. Dabei ergaben sich Werte, die mehr auf die Formel $C_{25}H_{30}N_2O_6$, als auf die von Bandow angenommene Formel $C_{24}H_{28}N_2O_6$ hinwiesen. Dieser Umstand sowie das Auftreten von alkalilöslichen Produkten führte zu der Ver-

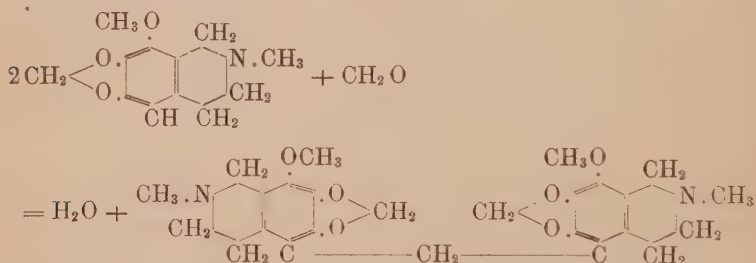
¹⁾ B. 30, 1745 [1897].

²⁾ Vergl. M. Freund und H. Reitz, B. 39, 2219 und M. Freund und O. Kupfer, A. 384, 1.

mutung, daß letztere bei der Reaktion aus dem Hydrokotarnin durch Abspaltung der Methylendioxy-Gruppe in Form von Formaldehyd entstehen, und daß sich dieser Formaldehyd mit noch unangegriffenem Hydrokotarnin kondensiert:



Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir Hydrokotarnin unter Zusatz von Formaldehyd mit Schwefelsäure behandelt und dabei die Bandowsche Base in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Diese ist also mit dem Bihydrokotarnin und Isobihydrokotarnin nicht isomer, sondern in der Zusammensetzung um »CH₂« reicher. Es empfiehlt sich daher auch den von Bandow eingeführten Namen abzuändern, und wir schlagen vor, sie als »Methylen-di-hydrokotarnin« zu bezeichnen. Es war zu vermuten, daß der Formaldehyd mit dem einzigen freien Wasserstoffatom des im Hydrokotarnin vorhandenen Benzolkerns in Reaktion tritt:



Bewiesen wird dies dadurch, daß das Brom-hydrokotarnin, in welchem dieses Wasserstoffatom durch Brom substituiert ist, sich mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht in analoger Weise kondensieren läßt.

Methylen-di-hydrokotarnin, C₂₅H₂₀N₂O₆.

Beim Arbeiten nach der Vorschrift von Bandow wurde beim Fällen der schwefelsauren Lösung mit Soda stets ein Rohprodukt erhalten, das sich aus Alkohol direkt nicht umkrystallisieren ließ. Wurde dieses Rohprodukt zuvor mit Natronlauge behandelt, so ging der größte Teil in Lösung, und der hinterbleibende Rückstand lieferte, in Alkohol gelöst, die von Bandow beschriebenen Krystalle vom Schmp. 211—212°. Am einfachsten gelangt man zu ihnen, wenn man 10 g Hydrokotarnin in der von Bandow angegebenen Weise mit 20 ccm 82-prozentiger Schwefelsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit Eiswasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und mit Äther aus-

schüttelt. Der Äther-Rückstand enthält die Base vom Schmp. 211—212° gemischt mit unverändertem Hydrokotarnin, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht abzutrennen ist. Wir haben die Base dabei nicht in gelben, sondern in rein weißen, langgestreckten Krystallsäulen erhalten (Ausbeute 0.8 g).

0.1190 g Sbst.: 0.2880 g CO₂ 0.0737 g H₂O.

C₂₄H₂₈N₂O₆. Ber. C 65.45, H 6.36.

C₂₅H₃₀N₂O₆. » » 66.08, » 6.61.

Gef. » 66.0, » 6.88.

In quantitativer Ausbeute wird die Base erhalten, wenn man 3g Hydrokotarnin mit 5ccm Formaldehydlösung (35-proz.) versetzt und 15 g Schwefelsäure (82-proz.) unter Eiskühlung zufügt. Die Kondensation ist nach einigen Minuten beendet, und durch Fällen mit Soda und einmaliges Umkrystallisieren wird quantitativ ein Produkt erhalten, das sich mit dem nach Bandows Angaben hergestellten identisch erwies. — Brom-hydrokotarnin, mit Formaldehyd und Schwefelsäure behandelt, blieb unverändert.

Das Bromhydrat, C₂₅H₃₀N₂O₆, 2HBr, krystallisiert in Blättchen, die zu Drusen zusammengelagert sind, wenn man die Lösung der Base in zehnpromzentiger Essigsäure mit Bromkalium versetzt. Den Schmelzpunkt haben wir bei 240—244° gefunden, während Bandow denselben bei 218—220° angibt.

0.1218 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₂₄H₂₈N₂O₆, 2HBr. Ber. C 48.48, H 5.08.

C₂₅H₃₀N₂O₆, 2HBr. » » 48.7, » 5.19.

Gef. » 48.45, » 5.49.

Das Jodhydrat, C₂₅H₃₀N₂O₆, 2HJ, fällt sofort in weißen Nadelchen aus, wenn man Jodkalium zur warmen, salzsauren Lösung der Base zusetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 242° (Bandow gibt 227—229° an).

0.1039 g Sbst.: 0.1609 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₂₄H₂₈N₂O₆, 2HJ. Ber. C 41.37, H 4.34.

C₂₅H₃₀N₂O₆, 2HJ. » » 42.22, » 4.51.

» » 42.23, » 4.88.

Das Bichromat fällt in rötlich gelben Tafeln aus, wenn die Base, in Eisessig gelöst, mit einer Lösung von Natriumbichromat in 50-prozentiger Essigsäure versetzt wird.

Dijodmethylat des Methylen-di-hydrokotarnins.

Die Base addiert leicht beim Digerieren mit überschüssigem Jodmethyl zwei Moleküle desselben. Das Produkt krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln, die bei 267° erweichen.

0.1038 g Sbst.: 0.1660 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.3242 g Sbst.: 0.2030 g AgJ.

$C_{24}H_{28}N_2O_6, 2CH_3J$. Ber. C 43.08, H 4.74, J 35.06.

$C_{25}H_{30}N_2O_6, 2CH_3J$. » » 43.90, » 4.88, » 34.42.

Gef. » 43.65, » 5.18, » 33.98.

Über die physiologischen Eigenschaften des Methylen-dihydrokotarnin-Chlorhydrates hat uns Hr. Prof. Dr. Heinz in Erlangen, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, Folgendes mitgeteilt :

Das in Wasser leicht lösliche Präparat wurde hauptsächlich auf Wirkungen auf glatte Muskulatur (Uterus-Muskulatur wie Gefäßmuskulatur) wie auf allgemeine bzw. Giftwirkungen untersucht. Letztere sind nicht bedeutend: es können Kaninchen ohne Schaden 0.25 g subcutan injiziert werden. Besonders interessant mußten die Blutdruck-(Gefäß-)Wirkungen bei direkter Injektion der Substanz in das Gefäßsystem erscheinen. Auf intravenöse Injektion erfolgte promptes Absinken des Blutdruckes mit starker Pulsverlangsamung, dann allmähliches Wiederaansteigen bis zur Norm, aber keine Blutdrucksteigerung. Die Blutdrucksenkung (durch Herzschädigung) war schon bei 0.005 g sehr ausgesprochen; bei 0.01—0.02—0.05 (ganz langsam injiziert) fiel der Blutdruck unter enormer Herzverlangsamung bis fast auf Null! und stieg dann ganz langsam und allmählich zur Norm.

Bei direkter Einwirkung auf die glatte Muskulatur des Uterus (Uterushorn vom Schwein, überlebend erhalten) zeigte sich auf Zusatz von 1:100 000 bis 50 000 keine zusammenziehende Wirkung: auf 1:20 000 und 1:10 000 schien eher Erschlaffung zu erfolgen.

152. C. Liebermann: Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Meine Arbeiten¹⁾ über die Verwendung des Oxalylchlorids zur Einführung der Carboxyl- und bisweilen auch der Diketo-(*o*-Chinon)-Gruppe in namentlich kondensiert-kernige aromatische Kohlenwasserstoffe hatten einige neue Fragen angeregt, die eine Fortsetzung der Arbeiten in erweitertem Umfange nötig machten. Bei denselben hat sich von neuem gezeigt, ein wie wertvolles Reagens das Oxalylchlorid, namentlich zur Einführung von Carboxylen, darstellt.

In meiner letzten Arbeit trat der merkwürdige Einfluß zutage, welchen die Methylgruppen im *p,p'*-Ditolyl (*p,p'*-Dimethyl-diphenyl) auf den Verlauf der Reaktion ausüben. Während Diphenyl lediglich

¹⁾ B. 44, 202, 852, 1453 [1911].

Diphenyl-monocarbonsäure gibt, erhält man aus dem *p,p'*-Ditolyl hauptsächlich dessen Dicarbonsäure, neben wenig Monocarbonsäure, und daneben eine reichliche Ausbeute an Dimethyl-phenanthrenchinon, wogegen Diphenyl kein Chinon gibt. Die *p,p'*-ständigen Methylgruppen vermehren also die Angriffstellen und befähigen die 2.2'-Stellen zur Aufnahme der Diketogruppe --CO--CO-- . Hiernach ergibt sich die Frage, ob andere Substituenten im Diphenyl in *para*-Stellung eine ähnliche Wirkung ausüben und substituierte Phenanthrenchinone liefern. Die Versuche verneinten diese Frage; *p,p'*-Dinitro-diphenyl blieb in der Reaktion mit Oxalyl- und Aluminiumchlorid unverändert, die Nitrogruppen verhinderten also selbst den Eintritt der Carboxylgruppe; *p,p'*-Dibrom-diphenyl gab nur eine ganz minimale Ausbeute an deshalb nicht näher untersuchter Säure, und *p,p'*-Dianisol gab nur unter besonders verstärkter Einwirkung sehr mangelhafte Ausbeute an Säure, und zwar einer Mono-Carbonsäure. Um so wichtiger wurde die Frage, wie Methylgruppen anderer als der *p*-Stellung im Diphenyl, z. B. im *m,m'*-Ditolyl oder im *o,o'*-Ditolyl¹⁾, wirken. In beiden Fällen entstanden hier sehr reichlich Dicarbonsäuren — neben wenig Monocarbonsäure —, aber keine Chinone.

Man konnte nun auf das Verhalten des 4.4'.2.2'-Dixylyls gespannt sein, bei dem ja wieder 2 Methylene in *para*-Stellung stehen, und noch zwei *ortho*-Stellen offen sind. Aber auch hier entstand nur Dicarbonsäure und kein Chinon.

Hiernach war es erwünscht festzustellen, ob etwa bei den substituierten Anthracenen Schwierigkeiten oder Begünstigungen zur Bildung der substituierten Aceanthrenchinone durch Oxalylchlorid (unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid) beständen. Es kamen nur in den Benzolkernen substituierte Anthracene (β -Monomethyl-, α - und β -Monochlor-, 1.5- und 1.8-Dichlor-anthracen) zur Verwendung²⁾. In allen Fällen wurden die zugehörigen substituierten Mesoanthracenmonocarbonsäuren und Aceanthrenchinone erhalten.

Der starke Einfluß der Methylgruppen im *p,p'*-Ditolyl veranlaßte mich, näher zu untersuchen, wie sich Phenyle verhalten möchten, die durch einen Methan- oder einen aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest zusammengehalten werden³⁾. Auch hier

¹⁾ Die Versuche mit *o,o'*-Ditolyl hat Hr. W. Rahts auf meine Veranlassung ausgeführt (s. nachstehend).

²⁾ Diese Versuche habe ich Hrn. Dipl.-Ing. D. Butescu (s. w. u.) anzustellen veranlaßt.

³⁾ Über das Nähere siehe die nachstehende Abhandlung von P. C. Mitter.

treten, auch wenn sich in den Phenylen außerdem noch Methylgruppen befinden, lediglich Säuren, keine Chinone, auf. Aber während die kondensiert-kernigen Kohlenwasserstoffe fast nur Monocarbonsäuren liefern, treten hier neben den weniger carboxylierten die höher carboxylierten als Hauptprodukte auf. Über die Zahl der Phenyle geht aber die Höchstzahl der aufgenommenen Carboxyle nicht hinaus. Triphenylmethan liefert so die bisher noch unbekannte Triphenylmethan-tri-(und di-)carbonsäure. Auch Stilben, mit der ungesättigten Kette zwischen den Phenylen, liefert Carbonsäuren, welche aber nicht mehr dem Stilben selbst, sondern einem polymerisierten Stilben angehören.

Eine Vermehrung der Zahl der Methylgruppen im Benzol scheint keinen Einfluß auf die Zahl der eintretenden Carboxyle auszuüben. Wenigstens ergaben die drei isomeren Xylole Hr. Rahts lediglich Monocarbonsäuren.

Das in meiner kurzen Notiz über das Dimethylphenanthrenchinon und die Dimethyl-diphensäure niedergelegte Material bedurfte auch noch einiger Erweiterungen, namentlich auch bezüglich des Vergleichs des Dimethylphenanthrenchinons mit der nichtmethylierten Grundsubstanz. Dieser Vergleich hat die fast durchweg sehr große Ähnlichkeit beider Verbindungen bestätigt. Durch die Oxydation der methylierten Verbindung beabsichtigte ich zur *p,p'*-Dimethyl-diphenyl-*o,o'*-dicarbonsäure zu gelangen, um sie mit der *p,p'*-Dimethyl-diphensäure zu vergleichen. Die Oxydation des *p,p'*-Dimethylphenanthrenchinons mit Chromsäurelösung verläuft aber unerwartet anders, indem vor der Chinongruppe die Methylgruppen zu Carboxylen oxydiert werden und darauf eine der letzteren abgespalten wird, so daß eine Phenanthrenchinon-monocarbonsäure erhalten wird, über welche hinaus die Oxydation ohne Zerstörung des Komplexes nicht getrieben werden kann.

Das aus dem Dimethylphenanthrenchinon in gewohnter Weise darstellbare Oxim konnte aber diese Lücke ausfüllen, wenn es sich dem Phenanthrenchinonoxim analog verhielt. In der Tat konnte es wie dieses durch die Beckmannsche Reaktion umgelagert und so in eine zweifellose *p,p'*-Dimethyl-*o,o'*-dicarbonsäure umgewandelt werden, die sich in ihren Eigenschaften nun aber nicht mit der direkt aus *p,p'*-Dimethyl-diphenyl dargestellten *p,p'*-Dimethyl-diphensäure identisch, sondern isomer erwies. Dieser Befund konnte auch namentlich durch die Oxydationsprodukte beider Säuren, der zugehörigen Diphenyl-tetracarbonsäuren, bestätigt werden.

Der in meiner letzten Notiz (S. 1454) beschriebenen *p,p'*-Dimethyl-diphensäure hatte ich zwar eine nähere Nummernbezeich-

nung nicht erteilt, aber doch durch den Namen angedeutet, daß ich die Carboxyle in den *ortho*-Stellungen zur Bindestelle der beiden Phenyle annähme. Diese Stellen erscheinen ja auch als die nächstbegünstigten, und die gleichzeitige Bildung des Dimethylphenanthrenchinons schien geradezu auf sie hinzuweisen. Die Richtigkeit dieser Ansicht war in weiterem Verlaufe der Arbeit schon etwas zweifelhaft geworden, als sich zeigte, daß die aus der »Dimethyl-diphenylsäure« durch Oxydation erhaltene Diphenyl-tetracarbonsäure beim Schmelzen mit Resorcin für sich (ohne Chlorzink¹⁾) eine beträchtliche Fluorescein-Reaktion, ja ein wohl charakterisiertes Fluorescein, gab. Nach der oben festgestellten Nichtidentität mit der Säure aus dem umgelagerten Oxim, die allerdings in nicht allzugroßer Menge vorlag, kann diese Stellungsannahme nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Auch von dem *o,o'*-Dimethyl-diphenyl sollte man erwarten, daß es bei der Carboxylierung die Carboxyle in die *para*-Stellen drängen und so zu einer *o,o'*-Dimethyl-diphenyl-*p,p'*-dicarbonsäure führen würde, welche, zur Tetracarbonsäure oxydiert, mit der über das Chinonoxim erhaltenen Tetracarbonsäure identisch wäre. Aber auch diese, von Hrn. Rahts ausgeführten, Versuche lieferten nur eine isomere Säure.

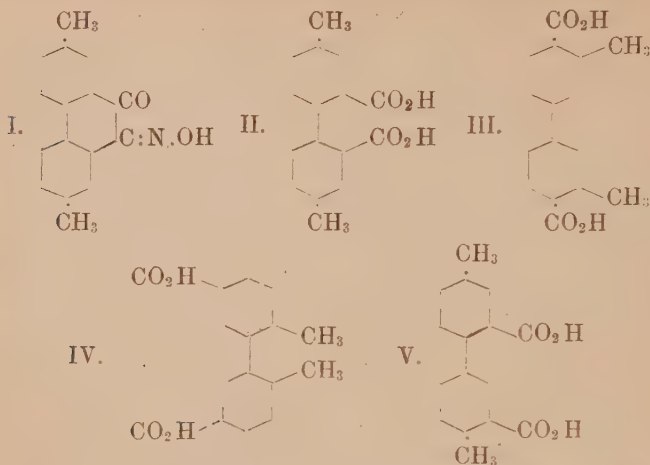
Zur endgültigen Entscheidung dieser Stellungsfrage könnte man auch wohl noch die Oxydation des unschwer zugänglichen 2.2'.4.4'-Dixyls zur Tetracarbonsäure heranziehen, doch sind die letzteren Versuche noch nicht zum Abschluß gelangt.

Die Unterschiede der isomeren Tetracarbonsäuren sind übrigens nicht gerade sehr weitgehend. Die Schmelzpunkte liegen meist über 300°, daher zur wirksamen Benutzung dieser Differenz zu hoch. Auch die Löslichkeitsunterschiede sind gering; relativ am größten sind sie gegen Wasser, in dem sie sich alle schwerer oder leichter lösen. Größere Unterschiede zeigen die Methylester in den Schmelzpunkten. Weitere Unterschiede liegen in der Fluoresceinreaktion — mit Resorcin ohne Chlorzink —, sowie in der verschiedenen Leichtigkeit der Abspaltung von Konstitutionswasser und der Menge desselben beim längeren Erhitzen auf 125°.

Eine sichere und einwandfreie Bezeichnung der Stellungen zu ermitteln ist mir bisher nicht gelungen. Legt man für die aus dem

¹⁾ Mit Chlorzink auf 180° erhitzt gibt bekanntlich (B. 15, 556 [1882]) Resorcin schon für sich, ganz ohne Zusatz einer organischen Säure, ein Fluorescein. Denselben Farbstoff haben schon Barth und Weidel (B. 10, 1464 [1878]) erhalten, wenn Resorcin lediglich mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde.

p,p'-Dimethyl-phenanthrenchinonoxim (I) erhaltene Säure die Stellung 4.4'-Dimethyl-2.2'-dicarbonsäure (II) zugrunde, so müßte die



aus dem *p,p'*-Dimethyl-diphenyl durch direkte Carboxylierung entstehende Säure, wenn sie mit der vorigen nicht identisch sein und der Eintritt der Carboxyle in beide Phenylgruppen gleichmäßig erfolgen soll, die 4.4'-Dimethyl-diphenyl-3.3'-dicarbonsäure, ihr Oxydationsprodukt daher die 3.4.3'.4'-Tetracarbonsäure, also Diphthalsäure sein, was mit ihren Eigenschaften, aber nicht übereinstimmt. Diese Formel kommt auch mit größter Wahrscheinlichkeit dem Produkt zu, das man durch Carboxylieren von 3.3'-Dimethyl-diphenyl erhält (III), wenn man die entstehende Dicarbonsäure zur Tetracarbonsäure oxydiert. Letztere geht nämlich zum Zeichen ihrer Phthalsäure-Zugehörigkeit sehr leicht bei 125°, aber auch schon bei längerem Erhitzen auf 100°, in ihr Dianhydrid über. Die Dicarbonsäure aus 2.2'-Dimethyl-diphenyl kann auch ihre Carboxyle nicht in 4.4'-Stellung haben, weil ihr Oxydationsprodukt sonst mit dem von II identisch sein müßte, was nach dem Schmelzpunkt ihres Methylesters nicht der Fall zu sein scheint. Vielleicht wird hier von den eintretenden Carboxylgruppen die *para*-Stellung zu den Methylgruppen aufgesucht, obwohl die *para*-Stellungen zur Phenyl-Bindestelle frei sind, so daß eine 2.2'-Dimethyl-5.5'-dicarbonsäure (IV) entsteht. Immerhin wäre es denkbar, daß das Carboxyl doch nicht immer die gleiche Stellung in jedem der beiden Phenylreste aufsucht, dann könnte der aus 4.4'-Dimethyldiphenyl entstehenden Dicarbonsäure die Formel V einer 4.4'-Dimethyl-2.3'-dicarbonsäure zukommen, die mit ihren Eigenschaften vereinbar wäre. Vielleicht hindert der Eintritt des ersten Carboxyls in die 2-Stellung sterisch den weiteren Eintritt von Carboxyl in die 2'-Stellung und führt so das angedeutete Resultat herbei. In diesem

Gedankengänge kommt man vielleicht auch zu einem gewissen Aufschluß über die Phenanthrenchinon-Bildung. Diese träte dann ein, wenn das noch intakte Oxalylchlorid die beiden 2.2'-Stellen noch unbesetzt vorfindet und gleichzeitig erfaßt; in allen anderen Fällen entstünden Carbonsäuren, die nicht 2.2'-Carbonsäuren sind. Absolute Sicherheit können diese Schlußfolgerungen aber nicht beanspruchen.

Soviel steht aber jetzt schon fest, daß wir in dem durch Staudinger so leicht zugänglichen Oxalylchlorid ein ausgezeichnetes Reagens zur Einführung von Carboxylen in aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen. Dasselbe ist um so wertvoller, als sich danach gleichzeitig in den Phenylresten befindliche Methyl- leicht weiter oxydieren lassen und man so leicht zu hochcarboxylierten Säuren kommt. Ein Beispiel neben den obigen Tetracarbonsäuren bietet die Carboxylierung des 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyls zu seiner Dicarbonsäure (s. experimentellen Teil), welche sich leicht zur Diphenyl-hexacarbonsäure oxydieren läßt.

Gegenüber dem Phosgen zeichnet sich das Oxalylchlorid dadurch aus, daß ersteres nach den vorliegenden Angaben wesentlich Ketone, letzteres Carbonsäuren liefert. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß das Oxalylchlorid nicht, wie man meinen könnte, als naszierendes Phosgen, sondern mit dem Komplex $\text{CO} \cdot \text{COCl}$ auf die Kohlenwasserstoffe einwirkt, und erst im Weiterverlauf der Reaktion zum Säurechloridrest COCl abgebaut wird.

Experimentelles.

(Gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. M. Kardos bearbeitet.)

Die Reaktion mit Oxalylchlorid wurde nachstehend immer unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid nach der B. 44, 208 [1911] (unter Anthracen) gegebenen Vorschrift ausgeführt und dann 48 Stunden sich selbst überlassen. Für kleinere Mengen von 2–3 g Kohlenwasserstoff genügt es meist, statt des dort angegebenen Apparats als Reaktionsgefäße dickwandige, weite, ca. 3 dm lange Glasröhren mit rund zugeschmolzenem Boden zu benutzen, deren obere Öffnung durch einen Stopfen verschlossen ist, durch welchen ein gelegentlich zu drehender Rührstab und ein gegen Feuchtigkeit schützendes Chlorcalciumrohr hindurchgehen.

Derivate des 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinons.

2.7-Dimethyl-phenanthren-9.10-hydrochinon,



Die Verbindung entsteht aus ihrem Chinon leicht durch die üblichen Reduktionsmittel, am besten durch Zinkstaub und Eisessig, dem man

¹⁾ No.-Bezeichnung nach M. M. Richter, III. Aufl., Bd. I, 22 [1910].

etwas Salzsäure zugesetzt hat. Die Lösung ist aber sehr luftempfindlich; an den Stellen des Luftzutritts tritt oft eine leicht vergängliche Blaufärbung auf. Phenanthrenhydrochinon zeigt unter gleichen Verhältnissen Grünfärbung; die Farbvariante ist der Anwesenheit der Methyl- zuzuschreiben. Wegen dieser Luftempfindlichkeit ist das Dimethyl-phenanthren-hydrochinon schwierig umzukrystallisieren. Man erhält es am besten durch Fällung seiner alkoholischen oder Eisessiglösung mit wäßriger schwefliger Säure. In schönen, langen, weißen Nadeln wurde es im Einschmelzrohr erhalten, in dem sein Chinon 5 Stunden mit starker, wäßriger Schwefligsäure auf 100° erhitzt worden war.

0.1730 g Sbst.: 0.5103 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

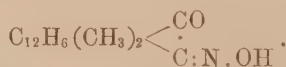
C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.86.

Gef. » 80.44, » 5.97.

Der Schmelzpunkt liegt gegen 175—180°, ist aber wegen der vorher eintretenden Tiedunkelfärbung der Substanz schlecht zu sehen. Phenanthrenhydrochinon schmilzt unter ähnlichen Erscheinungen bei 141—144°. Das Chinhydron rein zu fassen, gelang mir nicht. Zwar erhält man dunkle Krystalle desselben, wenn man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Dimethyl-phenanthren-hydrochinon mit einer alkoholischen Lösung seines Chinons und etwas Salzsäure kurz aufkocht und erkalten läßt, aber mit der Lupe erkennt man die farblosen Formen des Hydrochinons und die orangen des Chinons gleichzeitig beigemischt. Auch das Chinhydron des Phenanthrens entsteht nicht immer gleich leicht.

Das schön krystallisierende 2.7-Dimethyl-phenanthren-9.10-hydrochinon-diacetat, C₁₄H₆(CH₃)₂(O.C₂H₃O)₂, das durch reduzierende Acetylierung des Chinons entsteht, habe ich schon B. 44. 1454 [1911] beschrieben.

2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon-monooxim,



Nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung des Chinons mit 2½ Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat krystallisiert beim Einengen das Oxim in gelben, seidenglänzenden Nadeln heraus. Ausbeute quantitativ. Schmp. 180—181°.

0.1844 Sbst.: 0.5180 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 8.85 ccm N (21°, 765 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.57.

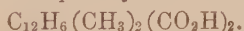
Gef. » 76.51, » 5.28, » 5.57.

In konzentrierter Schwefelsäure mit schwach violetter Farbe löslich. Das Phenanthrenmonoxim schmilzt bei 158° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Die Umlagerung des Dimethyl-phenanthrenchinon-oxims läuft derjenigen des Phenanthrenchinonoxims, welche Wegerhoff¹⁾ eingehend studiert und bis zur Umwandlung in Diphensäure verfolgt hat, vollkommen parallel und so glatt, daß das beschränkte Material an Dimethylphenanthrenchinon, über das wir verfügten²⁾, nahezu hinreichte, alle wichtigeren Versuche mit der als Endprodukt resultierenden Dimethyl-diphensäure auszuführen.

Für die Umlagerung wurde das Oxim in seinem 3-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung kalt mit Salzsäuregas gesättigt und im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids angerührt, das ausgeschiedene Dimethyldiphensäureimid abfiltriert und zur Überführung in die Dicarbonsäure 2 Stunden mit 20-proz. Natronlange gekocht. Die hierauf frei gemachte Säure reinigt man über ihr lösliches Calciumsalz durch Digestion mit reinem Calciumcarbonat. Aus der Lösung fällt die Säure auf Zusatz von Salzsäure als schwerer, krystallinischer, weißer Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol mikroskopische Blättchen ergibt.

4.4'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dicarbonsäure,



Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht und auch in siedendem Wasser etwas löslich. Der Schmelzpunkt lag auch nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 258—260°, also beträchtlich niedriger als der der direkt aus *p,p'*-Ditolyl entstehenden, gleich zusammengesetzten Säure, der wie früher bei 324° gefunden wurde. Mit Resorcin (ohne Chlorzink) zusammengeschmolzen, gibt sie keine Fluorescein-Reaktion: Ihr Methylester schmilzt bei 91—92° und gab bei der Analyse:

0.1764 g Sbst.: 0.4675 g CO₂, 0.0891 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.47, H 6.04.

Gef. » 72.28, » 5.66.

¹⁾ A. 252, 14 [1889].

²⁾ Aus noch näher festzustellenden Ursachen war bei den letzten Versuchen mit *p,p'*-Ditolyl die Ausbeute an Dimethyl-phenanthrenchinon von früher rd. 40% auf etwa 20% zurückgegangen unter gleichzeitiger Vermehrung der Ausbeute an Dimethyldiphenyl-dicarbonsäure. Der Grund scheint in einer stattgehabten Verminderung des Schwefelkohlenstoff-Zusatzes bei der Oxalylchlorid-Reaktion zu liegen.

Diese 4,4'-Dimethyl-2,2'-diphenylsäure wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert. Wie auch bei den weiter unten beschriebenen Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäuren geht die Oxydation sehr langsam vor sich, zumal es sich für die Ausbeuten zweckmäßig erwies, ziemlich verdünnte, nicht über 2-proz. Permanganatlösung anzuwenden, diese allerdings in beträchtlichem Überschuß. Die Dicarbonsäuren wurden hier wie auch in den weiter unten besprochenen Fällen mit dem Dreifachen ihres Gewichts an Kaliumpermanganat in 1½-proz. Lösung zuerst 5 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt, dann 1 Stunde auf dem Volhardschen Gasofen gekocht. Bei einigen Säuren trat eine sichtliche Verlangsamung für die Oxydation des letzten Methyls ein. Nachdem vom Braunstein abfiltriert war, wurde im Filtrat der Rest des Permanganats mit Alkohol zerstört. Anwendung von schwefliger Säure hierzu erwies sich als weniger zweckmäßig, da dann die Tetracarbonsäuren nur sehr schwer aschefrei erhalten werden konnten. Durch Salzsäure fällt aus konzentrierter, alkalischer Lösung die Tetracarbonsäure meist sofort, aus verdünnten erst bei 24-stündigem Stehen aus. Von den hier und weiter unten beschriebenen Tetracarbonsäuren des Diphenyls hat die vorstehende eine mittlere Löslichkeit in kaltem Wasser. In siedendem Wasser sind sie alle löslich. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser werden die Tetracarbonsäuren immer von ihren in Wasser fast unlöslichen Ausgangsdicarbonsäuren getrennt.

Diphenyl-4,4'.2,2'-tetracarbonsäure, $C_{12}H_6(CO_2H)_4$, schmilzt noch nicht bei 325°. Nach vorherigem Trocknen bei 100° verlor die Säure bei dreistündigem Trocknen auf 125° so gut wie nichts an Gewicht; so getrocknet gaben:

0.1391 g Subst.: 0.2959 g CO_2 , 0.0363 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_8$. Ber. C 58.18, H 3.03.

Gef. » 58.02, » 2.92.

Die Säure gibt daher beim Erhitzen auf 125° kein Anhydrid; entsprechend gab sie auch in der Resorcinschmelze keine nennenswerte Fluorescenz, allerdings ist der Versuch mit sehr wenig Substanz ausgeführt worden. Die Tetrabazizität der Säure ergibt die Titrierung:

0.1807 g Subst.: 21.45 ccm 1/10-n. NaOH.

$C_{16}H_{10}O_8 \cdot 4NaOH$. Ber. NaOH 48.48. Gef. NaOH 47.48.

Der mittels methylalkoholischer Salzsäure dargestellte Tetramethylester, $C_{12}H_6(CO_2CH_3)_4$, ist in Methylalkohol nicht allzu löslich und läßt sich daher aus diesem Mittel gut umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt auffallend hoch bei 181—182°.

0.1528 g Subst.: 0.3455 g CO_2 , 0.0642 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_8$. Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 62.67, » 4.71.

An die Betrachtung der beiden letzten über das Dimethyl-phenanthrenchinon gewonnenen Säuren will ich nun zum Vergleich das anschließen, was sich bei weiterer Bearbeitung der aus der unmittelbaren Carboxylierung des *p,p'*-Ditolyls entstehenden 4.4'-Dimethyl-diphenyl-2.3'(?)-dicarbonsäure (siehe V, S. 1190) ergeben hat. Bei der Darstellung dieser Säure im größeren Maßstabe zieht man sie zweckmäßig erst mit einer kleinen Menge Eisessig aus (wobei die Hauptmenge ungelöst bleibt), um etwas gleichzeitig entstehende Monocarbonsäure zu entfernen, die, in Eisessig viel löslicher, zugleich mit etwas Dicarbonsäure in die Mutterlauge übergeht. Aus dem löslichsten Teil der Mutterlauge fällt man dann die

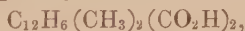
4.4'-Dimethyl-diphenyl-monocarbonsäure, $C_{12}H_7(CH_3)_2(CO_2H)$, und krystallisiert sie aus Alkohol um. Ihr Schmelzpunkt lag bei 197°.

0.1555 g Sbst.: 0.4486 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 0.4870 g CO_2 , 0.0929 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 8.14 ccm n_{10} -NaOH. — 0.1619 g Sbst.: 7.26 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.64, H 6.19, 1 Mol. NaOH 17.69.
Gef. » 78.68, 78.78, » 6.08, 6.18, » » 18.43, 17.69.

Die Säure enthielt also noch eine kleine Menge Dicarbonsäure.

4.4'-Dimethyl-diphenyl-2.3'(?)-dicarbonsäure,



verliert beim Trocknen auf 130° kein Wasser und läßt sich sogar im Tiegel unverändert sublimieren. Man erhielt dabei ein weißes, schneeiges Sublimat, welches die Eigenschaften der Säure zeigte und bei der Analyse die zugehörigen Zahlen gab¹⁾.

0.1245 g Sbst.: 0.3218 g CO_2 , 0.0572 g CO_2 .

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 70.49, H 5.15.
Gef. » 71.11, » 5.19.

Die Säure ist übrigens, wie ergänzend bemerkt sein mag, in Wasser und in Äther fast unlöslich, in Benzol schwer löslich. Da die Säure, im Gegensatz zu Diphensäure²⁾, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, kein Anhydrid ergeben hatte³⁾, wurde sie jetzt zum gleichen Zweck⁴⁾ mit ihrem fünffachen Gewicht Chloracetyl 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und das Produkt, wie für Diphensäureanhydrid angegeben, aus Alkohol umkrystallisiert. Das in Alkali unlösliche Produkt erwies sich aber nicht als das Anhydrid, sondern als der

¹⁾ Hiernach ist meine Bemerkung über diese Sublimation B. 44, 1455 [1911], Z. 16 v. o. zu berichtigen.

²⁾ A. 247, 263 [1888]. ³⁾ B. 44, 1455 [1911]. ⁴⁾ B. 10, 326 [1877].

4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-äthylester,
 $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Die bei 66—67° schmelzende chlorfreie Verbindung ergab:

0.1808 g Sbst.: 0.4853 g CO_2 , 0.1097 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.61, H 6.74.

Gef. » 73.22, » 6.74.

Der Methylester, $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO_2CH_3)_2$, aus der Säure und salzsäurehaltigem Methylalkohol dargestellt, schmilzt. aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 113—115°.

0.1793 g Sbst.: 0.4741 g CO_2 , 0.1053 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.11, » 6.50.

Die Entstehung des Äthylesters aus dem Produkte der Einwirkung von Chloracetyl auf die Säure beruht aber nicht auf der Bildung des Säureanhydrids, sondern des Säurechlorids unter den genannten Reaktionsbedingungen, wie Folgendes zeigt:

4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäurechlorid,
 $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO.Cl)_2$. Aus dem Rohrinhalt wurde das Chloracetyl schnell weggekocht, der unlösliche Rückstand unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Petroläther gewaschen und im Paraffinexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Krystalle schmolzen bei 170—171°.

0.1787 g Sbst.: 0.4128 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 0.1716 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$. Ber. C 62.54, H 3.91, Cl 23.12.

Gef. » 62.98, » 4.14, » 23.15.

Die Bildung des Säurechlorids an Stelle des Anhydrids in der Chloracetylreaktion deutet wohl daraufhin, daß bei dieser Säure eine gewisse Schwierigkeit der Anhydridbildung besteht. Man gelangt indessen doch zu dem:

4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäureanhydrid, wenn man die Säure mit ihrem 10-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 5 Stunden oder so lange auf 160—170° erhitzt, bis beim Erkalten alles so gut wie gelöst ist. Das Essigsäureanhydrid wird bis zum Erstarren der Masse weggekocht, das Feste auf Ton abgesaugt und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält schöne, lange Nadeln, die bei 286° schmelzen.

0.1305 g Sbst.: 0.3641 g CO_2 , 0.0571 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.18, H 4.76.

Gef. » 76.09, » 4.86.

Die Substanz ist in Äther, Benzol, Eisessig schwer, in siedendem Essigsäureanhydrid leicht löslich. In kalter Soda ist sie unlöslich,

geht aber leicht in die Säure über. Ob ein inneres oder äußeres Anhydrid vorliegt, wurde nicht festgestellt.

Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure, $C_{12}H_6(CO_2H)_4$. Für die Oxydation der vorstehenden Dicarbonsäure zur Tetracarbonsäure mit Kaliumpermanganat wurden die oben (S. 1194) angegebenen Bedingungen eingehalten. Man erhält dabei 85 % der theoretischen Menge an Tetracarbonsäure. Beim Ansäuern ihrer mäßig konzentrierten alkalischen Lösung fällt die Säure nicht oder nur teilweise aus. Auch nach starkem Einkochen der Lösung scheidet sie sich meist nicht gleich, sondern erst tags darauf, dann aber so vollständig aus, daß 100 ccm Wasser von 15° nur noch wenige Milligramm Säure enthielten. Die trockne Säure schmilzt bei 290° und sublimiert dann. Sie löst sich nur langsam in siedendem Wasser und ist von den hier abgehandelten Tetracarbonsäuren die darin schwerstlösliche; sehr leicht löst sie sich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in siedendem Benzol. Aus Wasser zweimal umkrystallisiert, enthält sie 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.3894 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Konstanz 0.0382 g H_2O . — 0.7366 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Konstanz 0.0754 g H_2O . — 0.1602 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3435 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1606 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3423 g CO_2 , 0.0502 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_8 + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.84. Gef. H_2O 9.80, 10.23.

$C_{16}H_{10}O_8$. Ber. C 58.18, H 3.03.

Gef. » 58.48, 58.12, » 3.06, 3.47.

Die Tetrabasizität der Säure ergab sich aus der Titrierung:

0.0861 g Sbst.: 10.75 ccm, $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{16}H_{10}O_8 + 4KOH$. Ber. KOH 67.88. Gef. KOH 68.70.

Bei 125° erleidet aber die krystallwasserfreie Säure noch einen Gewichtsverlust, der allerdings so langsam fortschreitet, daß er in 6 Stunden nur 1.7 % betrug, sich aber als Wasserverlust in den Analysenzahlen erkennen läßt:

0.1621 g Sbst.: 0.3504 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

Gef. C 58.96, H 3.11.

Die Gewichtsabnahme dauert aber bei weiterem Erhitzen fort, um schließlich fast ganz aufzuhören. Ein Wegsublimieren von Substanz findet dabei nicht statt. Substanz, welche tagelang auf 120—125° (I), und solche, welche 40 Stunden im Vakuum bei 130° getrocknet war (II), ergab Zahlen, welche nahezu einem Monoanhydrid, $C_{16}H_8O_7$, entsprechen.

I. 0.1677 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — II. 0.1659 g Sbst.: 0.3685 g CO_2 , 0.0413 g H_2O .

$C_{16}H_8O_7$. Ber. C 61.53, H 2.56.

Gef. » I. 60.90, II. 60.58, » I. 3.03, II. 2.79.

Die Wasserstoffzahlen zeigen, daß der Gewichtsverlust mindestens zum größeren Teil von Wasserverlust herrührt. Zu Hilfe genommene Titrierungen zeigten aber doch, daß gleichzeitig etwas Kohlensäure (ca. $\frac{1}{3}$ des Gewichtsverlusts) entwichen ist. Diese Diphenyltetracarbonsäure scheint also, wenn auch langsam und erst bei 125° , ein Monoanhydrid zu bilden. Es wurde nun versucht, ob dieses Anhydrid etwa durch Behandlung der Säure mit Chloracetyl (4 Stunden im Rohr bei 130°) erhältlich sei. Das Produkt war aus Eisessig umkrystallisiert worden. Bei $120-121^{\circ}$ getrocknet, zeigte es wieder die langsame Gewichtsabnahme, war aber nach 20 Stunden für diese Temperatur konstant. Es schmolz bei 290° und gab die Zahlen für Monoanhydrid:

0.1624 g Sbst.: 0.3676 g CO_2 , 0.0341 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_7$. Ber. C 61.53, H 2.56.

Gef. » 61.73, » 2.35.

Anscheinend hatte das Erhitzen mit Chloracetyl zwar Anhydrid gebildet, das aber, beim Umkrystallisieren aus Eisessig zum Teil wieder zu Säure geworden war, die nunmehr beim langen Trocknen in Anhydrid überging.

Daher wurde die Behandlung der Säure mit Chloracetyl wiederholt (4 Stunden bei $140-150^{\circ}$), diesmal aber nach Verjagen des Chloracetyls schnell auf Ton gestrichen und dann aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei $290-292^{\circ}$ und war chlorfrei. Bei $120-125^{\circ}$ wurde sie bald gewichtskonstant.

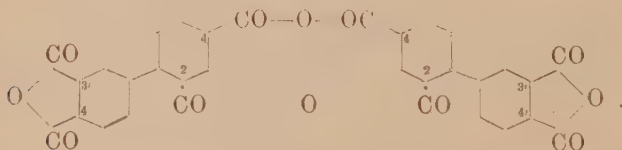
0.1605 g Sbst.: 0.3847 g CO_2 , 0.0317 g H_2O . — 0.1393 g Sbst.: 0.3337 g CO_2 , 0.0270 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6$. Ber. C 65.31, H 2.04.

Gef. » 65.37, 65.33, » 2.21, 2.17.

In kalter Soda löst sich die Verbindung erst nach längerer Zeit auf.

Unerwarteterweise besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung des Bianhydrids. Vielleicht liegt hier ein gemischt äußeres und inneres Anhydrid etwa folgender Formel vor:



Vielleicht liegen hier neue Reaktionen des Chloracetyls bei höherer Temperatur gegen nicht *ortho*-ständige Polycarbonsäuren vor, die demnächst eingehender untersucht werden sollen.

Die Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure gibt beim Zusammenschmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) ein orangefarbenes Fluorescein, das viele Scheurersche Beizen lebhaft, die gewöhnlichen nur schwach färbt.

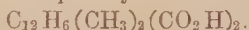
Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure-methylester, $C_{12}H_6(CO_2CH_3)_4$, aus der Säure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure erhalten. Das wasserunlösliche Produkt wurde mit Soda geschüttelt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 99–100°.

0.1736 g Sbst.: 0.3955 g CO_2 , 0.0781 g H_2O . — 0.5300 g Sbst.: 9.3750 g Phenol, $t-t' = 1.12^\circ$.

$C_{20}H_{18}O_8$. Ber. C 62.17, H 4.66, Mol. 386.

Gef. » 63.12, » 4.93, » 363 (nach Eykman in Phenol).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-dicarbonsäure,



m,m'-Ditoloyl, aus *m*-Jod-toluol mit Kupferpulver nach Ullmann dargestellt, wird von Oxalylehlorid etwas langsamer angegriffen, so daß man die Reaktion zweckmäßig 3–4 Tage, jedenfalls so lange verlaufen läßt, bis eine Probe, mit wäßriger Salzsäure behandelt, keinen öligen, sondern einen festen Rückstand läßt. Die Ausbeute an Säure ist gut (über 70 %), Chinon entsteht dabei nicht. Die Säure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Wasser sehr wenig, in Äther fast unlöslich und schmilzt über 300°. Sie erschien einheitlich, der löslichste (I) und schwerstlöslichste Teil (II) gaben dieselben Zahlen, doch scheint, den Analysen nach, eine kleine Menge Monocarbonsäure beigemischt zu sein.

I. 0.1654 g Sbst.: 0.4353 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — II. 0.1681 g Sbst.: 0.4406 g CO_2 , 0.0798 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » I. 71.78, II. 71.48, » I. 5.21, II. 5.32.

Die Säure ist offenbar mit der von R. Löwenherz¹⁾ auf anderem Wege in meinem Laboratorium dargestellten identisch, doch reichen dessen Angaben zu einem Vergleich nicht aus.

Der Methylester dieser Säure, $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO_2CH_3)_2$, krystallisiert aus Methylalkohol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen.

0.1646 g Sbst.: 0.4394 g CO_2 , 0.0917 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.47, H 6.04.

Gef. » 72.81, » 6.24.

Der Äthylester schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 77–78°. — Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in der früher angegebenen Weise wird mit guter Ausbeute die

¹⁾ B. 25, 1037 [1892].

Diphenyl-3.3'.4.4'-tetracarbonsäure (3.4.3'.4'-Diphthalsäure),
 $C_{12}H_6(CO_2H)_4$,

erhalten und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, in dem sie etwas leichter als die vorhergehende Tetracarbonsäure löslich ist. Sie schmilzt über 300° unter Gasentwicklung.

Ihr Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in wasserklaren, kleinen Prismen, deren Schmelzpunkt von anfangs 91° bei mehrfachem Umkrystallisieren auf $99-100^{\circ}$ stieg. Der Ester ergab bei der Analyse:

0.1564 g Sbst.: 0.3575 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_8$. Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 62.34, » 4.77.

Diese Säure ist mit der von Löwenherz¹⁾ zuerst dargestellten, aber nicht besonders weitgehend beschriebenen identisch. Von den hier und im Folgenden beschriebenen Diphenyl-tetracarbonsäuren ist sie die einzige schon bekannte, da die Diphenyl-2.3.5.6-tetracarbonsäure von Michael und Becher²⁾ ihrer Entstehungsweise nach die Carboxyle in der angegebenen Stellung und sämtlich in dem gleichen Benzolkern enthält.

Die Säure sublimiert nicht in den langen Nadeln des Phthalsäureanhydrids, vielmehr recht schwierig in schneeigen Flocken, wohl als Anhydrid.

Beim Schmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) gibt die Diphthalsäure, wie auch Löwenherz hervorhebt, mit der größten Leichtigkeit und Ausgiebigkeit ein schönes Fluorescein, dessen Analysenzahlen hier, wie bei dem Fluorescein aus Diphenyl-4.2.4'.3'-tetracarbonsäure nicht angeführt werden, weil sie zu mehreren denkbaren Formeln der Fluoresceine stimmen. Das der Diphthalsäure ist das farbenreichste und die Beizen am stärksten, auch die gewöhnlichen Beizen noch stark färbende Fluorescein.

Diphenyl-3.4.3'.4'-tetracarbonsäure-dianhydrid (Diphthalsäure-dianhydrid), $\left(C_6H_5-\begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}-O\right)_2$. Die Säure enthielt lufttrocken zwischen $1-1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wie auch aus folgender Analyse der lufttrocknen Säure hervorgeht.

0.1834 g Sbst.: 0.3670 g CO_2 , 0.0646 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_8 + 1H_2O$. Ber. C 55.17, H 3.45.

$C_{16}H_{10}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. » » 53.78, » 3.64.

Gef. » 54.58, » 3.95.

Beim Trocknen auf 100° nahm die lufttrockne Säure anfangs sehr schnell, offenbar durch Verlust des Krystall-, dann sehr langsam, offenbar durch Ab-

¹⁾ B. 26, 2486 [1893].

²⁾ C. 1898, I, 732; 1908, II, 1360.

gabe des Konstitutionswassers, ab, so daß die letzte Abnahme bei 100° innerhalb 9 Stdn. nur noch $\frac{1}{2}$ mg (0.12 %) betrug. Der Gesamtgewichtsverlust betrug nach 37 Stdn. 17.18 %. Für $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ($1\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-, 2 Mol. Konstitutionswasser) berechnen sich 17.64 % H_2O . Die so getrocknete Substanz gab:

0.1629 Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0373 g H_2O .

$C_{16}H_6O_6$. Ber. C 65.31, H 2.04.

Gef. » 63.54, » 2.57,

also nahezu die berechneten Zahlen für das Dianhydrid. Bei 115° bis zur Konstanz (16 Stdn.) getrocknet, gab eine neue Menge Säure jetzt scharfe Zahlen für das Dianhydrid:

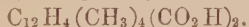
0.1615 g Sbst.: 0.3851 g CO_2 , 0.0339 H_2O .

Gef. C 65.03, H 2.35.

Das Dianhydrid ist in Soda schwer löslich. Die Leichtigkeit des Übergangs in ihr Dianhydrid schon beim Erwärmen auf 100—115° unterscheidet diese Tetracarbonsäure von ihren Isomeren. Bei höherem Erhitzen auf 125—130° spaltet die Säure weiterhin auch etwas Kohlensäure ab.

Der Bericht über die Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure aus *o,o'*-Ditoyl und deren durch Oxydation dargestellte Diphenyltetracarbonsäure befindet sich in der nachfolgenden Arbeit von W. Rahts.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure,



Vom käuflichen Xylidin (1:3:4 = $CH_3:CH_3:NH_2$) über Jodxylol leicht darstellbares 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl geht, mit Oxalylchlorid + $AlCl_3$ in gewohnter Weise behandelt, in die Dicarbonsäure (Ausbeute ca. 85 % der theoretischen) über, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und daraus umkrystallisierbar ist, und bei 320—322° schmilzt. Ein Chinon wird nicht gebildet.

0.1670 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4410 g CO_2 , 0.0913 g H_2O . — 0.1827 g Sbst.: 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.49, H 6.04, NaOH (2 Mol.) 26.71.

Gef. » 72.02, » 6.13, » 26.85.

Diphenyl-2.2'.4.4'.6.6' (?) - hexacarbonsäure, $C_{12}H_4(CO_2H)_6$, entsteht bei der Oxydation der vorstehenden Säure mit Kaliumpermanganat. Da die aus der Oxydation hervorgehende Säure in Wasser sehr leicht löslich ist, muß nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol das alkalische Filtrat bis zur beginnenden Ausscheidung abgedampft und dann angesäuert werden. Auch so fällt die Säure nicht aus, sondern scheidet sich erst nach längerem starkem Reiben und 24-stündigem Stehen ab. Ebenso muß man beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser verfahren. Die Säure ist in Äther, Chloro-

form und siedendem Toluol fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die bei 100° getrocknete Säure verlor bei 8-stündigem Trocknen bei 115—120° nicht an Gewicht (II):

I. 0.1692 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — II. 0.1745 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₁₂. Ber. C 51.68, H 2.39.

Gef. » I. 51.29, II. 51.61, » I. 2.44, II. 2.41;

sie ist 6-basisch:

0.2055 g Sbst.: 29.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C₁₈H₁₀O₁₂:6NaOH. Ber. NaOH 57.46. Gef. NaOH 56.63.

Die Schmelze mit Resorcin löst sich in Ammoniakwasser mit starker, grüner Fluorescenz.

Diphenyl-hexacarbonsäure-methylester, C₁₂H₄(CO₂CH₃)₆. Durch Verestern der Säure dargestellt; bildet, aus Methylalkohol krystallisiert, kleine, in Soda unlösliche Nadeln vom Schmp. 202—204°.

0.1732 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₁₂. Ber. C 57.37, H 4.38.

Gef. » 56.45, » 4.34.

Es wurden noch Methylbestimmungen nach Zeisel (unter Zusatz von je 2 ccm Eisessig + 2 ccm Essigsäureanhydrid zur Jodwasserstoffsäure) und eine Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol nach Eykman ausgeführt:

0.1588 g Sbst.: 0.4160 g AgJ. — 0.1280 g Sbst.: 0.3676 g AgJ. — 0.3231 g Sbst.: 12.88 g Phenol, t—t' 0.41°.

C₂₄H₂₂O₁₂. Ber. 6 CH₃ 17.9, Mol.-Gew. 502.

Gef. » 16.7, 18.3, » 441.

Hiernach scheint der Ester noch eine kleine Menge Säure enthalten zu haben.

Oxydation des Dimethyl-phenanthren-chinons:

9.10-Phenanthrenchinon-2-monocarbonsäure, C₁₄H₇(CO₂H)O₂.

Die zum Zweck der Gewinnung der Diphenyl-2.2'.4.4'-tetracarbonsäure vorgenommene Oxydation des Dimethylphenanthrenchinons verlief nicht in dem erwarteten Sinne. Zur Oxydation wurde die von Graebe und Aubin¹⁾ zur Darstellung von Diphensäure aus Phenanthrenchinon benutzte wäßrig-schwefelsaure Chromsäuremischung verwendet. Stundenlanges Kochen war dabei erforderlich. Das unlösliche rote Chinon schien dabei nicht wesentlich verändert. In der wäßrigen Lösung ließ sich eine Tetracarbonsäure des Diphenyls nicht nachweisen. Die unlösliche rote Substanz ließ sich dagegen durch Sodalösung zerlegen in noch unverändertes Dimethylphenanthrenchinon, das in Soda ganz unlöslich ist, und eine mit oranger Farbe in Lösung gehende Säure, die aus der Lösung beim Ausäuern in orangeroten Flocken ausfällt, die

¹⁾ A. 247, 273 [1888].

nun in kalter Soda spielend löslich, also eine Säure sind. Sie sind in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlöslich, sehr schwer löslich auch in siedendem Alkohol und Aceton und auch in siedendem Eisessig viel schwerer als das Ausgangschinon. Aus letzterem krystallisieren sie nach teilweisem Wegkochen des Eisessigs in roten Nadeln, die äußerlich dem Dimethyl-phenanthrenchinon sehr ähneln. Bei 310° sind sie noch nicht geschmolzen. Besser führt man die Oxydation in Eisessiglösung mit anfangs allmählich zufließender essigsaurer Chromsäurelösung, von der aber ein großer Überschuß verwendet werden muß, durch 1—2-stündiges Kochen am Kühler aus. Nach Aufarbeiten und Trennen mit Soda wie oben läßt sich der wieder in Eisessig gelöste Rückstand von neuem oxydieren. Die Ausbeute an der roten Säure läßt aber viel zu wünschen übrig. Es wurden an solcher nur etwa 20% vom angewandten Chinon erhalten, der Rest wird allmählich zerstört.

Die Analysensubstanz enthielt noch 0.49% Asche, welche in Abzug gebracht sind.

0.1703 g Sbst.: 0.4457 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 0.4259 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₁₅H₈O₄. Ber. C 71.43, H 3.17.
Gef. » 71.38, 71.39, » 3.73, 3.70.

Bei vorsichtigem Erhitzen im Tiegel sublimiert die Substanz unzersetzt in kleinen roten Nadelchen. Schnelles Erhitzen, um die Substanz in Kohlensäure und Phenanthrenchinon zu spalten, führte zu fast vollständiger Verkohlung. Auch bei hohem Erhitzen mit Kalkpulver wurde die Substanz zerstört. Weshalb bei der Oxydation die eine Methylgruppe verloren geht, wurde nicht ermittelt.

Werner und Ney¹⁾ haben zwei auf anderem Wege gewonnene isomere 9.10-Phenanthrenchinon-2- (und do. -3-) -carbonsäuren beschrieben, mit deren ersterer die vorstehende Säure offenbar identisch ist.

4.4'-Dianisol-monocarbonsäure, C₁₂H₇(OCH₃)₂.CO₂H (siehe Einleitung). Die Carboxylierung des Dianisols durch Oxalylchlorid verläuft sehr langsam und unvollständig, so daß man die Reaktion 4—5 Tage sich selbst überließ. 12-stündiges Erhitzen der Mischung von Dianisol und Oxalylchlorid, unter Weglassung des Aluminiumchlorids, im Rohr auf 160° führte auch nur zu demselben Ergebnis. Nach Behandlung des Produkts mit Salzsäure zieht man den Rückstand kochend mit nur so viel Soda aus, daß die Lösung eben alkalisch ist, da die Säure ein schwer lösliches Natriumsalz bildet. Aus

¹⁾ A. 321, 356 [1902].

dem Filtrat scheidet man durch überschüssige Soda das Natriumsalz ab, das in glitzernden Kryställchen ausfällt, und stellt daraus die Säure dar, die man aus Benzol oder Alkohol in Nadeln erhält, die bei 180° schmelzen. Die Ausbeute betrug nicht über 15%. Beim Titrieren erwies sie sich als einbasisch.

0.1680 g Sbst.: 0.4297 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.76, H 5.43.

Gef. » 69.75, » 5.44.

Im ersten Teil dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dipl.-Ing. K. Wolf und Dr.-Ing. F. Landsberger wirksam unterstützt worden.

W. Rahts: Reaktion von Oxalylchlorid mit Toluol, Xylol, Tolyl-phenyl-methan und *o, o'*-Ditolyl.

Die Reaktionsverhältnisse sind überall die von C. Liebermann (s. oben) angegebenen. Es wurden nur Säuren in durchweg guter Ausbeute von 70—95% erhalten¹⁾. Bei den monophenylierten Kohlenwasserstoffen entstanden nur Monocarbonsäuren, und zwar die bekannten, *p*-Toluylsäure aus Toluol, die *o*-Xylyl-4-carbonsäure aus *o*-Xylol, die *m*-Xylyl-4-carbonsäure aus *m*-Xylol und die *p*-Xylyl-2-carbonsäure aus *p*-Xylol, so daß also auch der mittels des Oxalylchlorids (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid) eingeführte Säurechloridrest wie die meisten Substituenten vornehmlich die *para*-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, die *ortho*-Stellung zur Methyl-Gruppe aufsucht. Beim Tolyl-phenyl-methan, Ditolyl-methan und *o, o'*-Ditolyl entstanden nur Dicarbonsäuren. Auch bei diesen Verbindungen bildeten sich keine Chinone.

Methyl-benzoesäuren. Es kamen zur Reaktion Toluol und die 3 Xylole. Je 2 g der Substanz wurden im Rohr mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, mit 6 g Oxalylchlorid versetzt und unter guter äußerer Kühlung allmählich 4 g AlCl₃ hinzugefügt. Die weitere Verarbeitung geschah in der von C. Liebermann angegebenen Weise.

Toluol gab eine Ausbeute von 65% an *p*-Toluylsäure. Schmp. 177°.

0.1590 g Sbst.: 0.4145 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1191 g Säure verbrauchten 8.9 ccm ¹/₁₀-N. NaOH.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.59, H 5.88, NaOH 29.41.

Gef. » 71.09, » 6.07, » 29.89.

2 g *o*-Xylol gaben 3 g *p*-Xylylsäure. Weiße Nadeln. Schmp. 163°.

0.1875 g Sbst.: 0.4915 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.49, » 6.80.

¹⁾ Aus Benzol hat schon Staudinger mit Oxalylchlorid Benzoesäure in quantitativer Ausbeute erhalten (B. 41, 3561, 3566 [1908]).

Aus *p*-Xylol entstand, ebenfalls fast quantitativ, Isoxylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ -1.4.2.

0.1099 g verbrauchten beim Titrieren 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. NaOH 26.66. Gef. NaOH 26.57.

Das *m*-Xylol trat nicht quantitativ in Reaktion; unter den gleichen Bedingungen wurde nur eine Ausbeute von 40—50 % erzielt, und das Reaktionsprodukt war durch eine in Soda unlösliche Substanz verschmiert. Beim Umkrystallisieren der ausgefällten Säure aus Alkohol wurden farblose Nadeln von *m*-Xylol-4-carbonsäure, Schmp. 126°, erhalten.

p-Tolyl-phenyl-methan-dicarbonssäure, $CO_2H.(CH_3)C_6H_3.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. Das *p*-Tolylphenylmethan wurde nach Bourget aus Toluol und Benzoylchlorid über das Tolyphenylketon dargestellt ¹⁾. 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in einem mit Rührwerk, Quecksilberverschluß und Kühler versehenen Kolben in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 12 g Oxalylchlorid versetzt und unter ständigem Rühren bei guter Eiskühlung allmählich 4 g $AlCl_3$ hinzugegeben, wobei die Masse heftig reagierte; nach einigen Stunden wurden weitere 4 g $AlCl_3$ hinzugefügt und die Masse 24 Stunden sich selbst überlassen. Die wie üblich erhaltene Säure wurde über das lösliche Calciumsalz gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 337°.

0.1723 g Sbst.: 0.4458 g CO_2 , 0.0833 g H_2O . — 0.1236 g verbrauchten 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18, NaOH 29.63 (für 2 Mol. NaOH).

Gef. » 70.57, » 5.37, » 29.87.

Die Titration zeigt, daß eine Dicarbonssäure vorliegt. Die Säure ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, während die Schwermetallsalze unlöslich sind. Das Silbersalz ergab:

0.1243 g Sbst.: 0.0554 g Ag.

$C_{16}H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 44.63. Gef. Ag 44.57.

Der Dimethylester, $C_{14}H_{12}(CO_2CH_3)_2$, aus dem Silbersalz mit CH_3J im Rohr bei 100° dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 94°.

0.1637 g Sbst.: 0.4329 g CO_2 , 0.0919 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.12, » 6.24.

¹⁾ Bl. [3] 15, 945 [1896]; B. 32, 1053 [1899].

p,p-Ditolyl-methan-dicarbonsäure, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})]_2$.

Das zur Verwendung kommende *p,p'*-Ditolylmethan wurde nach Weiler durch Kondensation von Methylal und Toluol mit Schwefelsäure und Eisessig dargestellt¹⁾ und der Kohlenwasserstoff, wie oben angegeben, mit Oxalylchlorid behandelt. Die über das Bariumsalz gereinigte Säure wurde aus Eisessig umkrystallisiert, ihr Schmelzpunkt lag über 300°.

0.1723 g Sbst.: 0.4501 g CO_2 , 0.0797 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.25, » 5.14.

Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig löslich und bildet mit Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze.

o,o'-Ditolyl-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

o,o'-Ditolyl wurde nach Ullmann aus *o*-Jodtoluol mittels Kupferpulver dargestellt²⁾. Bei der Behandlung mit Oxalylchlorid erhielt man zwar ein schwach gefärbtes Produkt, aus dem sich aber kein Chinon isolieren ließ, sondern lediglich eine Dicarbonsäure in einer Ausbeute von 70—80 %. Es empfiehlt sich auch hier, die Säure über das Calciumsalz zu reinigen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 287°. Sie bildet farblose Blättchen, ist in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Ligroin unlöslich, in Wasser sehr wenig löslich. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind wasserlöslich, das Silber- und Bleisalz unlöslich.

0.1768 g Sbst.: 0.4629 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.1588 g verbrauchten 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 71.11, H 5.18, NaOH 29.63 (2-basisch).

Gef. » 71.40, » 5.14, » 29.48.

Das Silbersalz ergab:

0.1585 g Sbst.: 0.2325 g CO_2 , 0.0330 g H_2O , 0.0705 g Ag.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. C 39.68, H 2.48, Ag 44.63.

Gef. » 40.00, » 2.31, » 44.50.

Dimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Mit salzsäurehaltigem Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht, wurde die Säure leicht esterifiziert. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet der Ester farblose Nadeln vom Schmp. 124°.

0.1734 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 , 0.0992 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72.48, H 6.05.

Gef. » 72.16, » 6.36.

Diphenyl-tetracarbonsäure, $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Analog der Oxydation der *p,p'*-Ditolyl-dicarbonsäure zur Diphenyl-tetracarbonsäure (s. oben) wurde auch die *o,o'*-Ditolyl-dicarbonsäure

¹⁾ B. 7, 1181 [1874].

²⁾ A. 332, 42 [1904].

nach der dort angegebenen Vorschrift oxydiert. Die mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierte Säure schmolz bei 334° .

0.1628 g Sbst.: 0.3496 g CO_2 , 0.0499 g H_2O . — 0.1492 g verbrauchten 18.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 58.18, H 3.03, NaOH 48.48 (4-basisch).

Gef. » 58.57, » 3.40, » 48.26.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich; in Alkohol und in Eisessig ist sie stark, in Äther und Ligroin sehr schwer löslich. Die Schmelze mit Resorcin (ohne Chlorzink) besitzt in alkalischer Lösung nur schwache Fluorescenz.

Ihr Tetramethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$, schmilzt bei 141° .

0.1640 g Sbst.: 0.3718 g CO_2 , 0.0734 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Ber. C 62.18, H 4.66.

Gef. » 61.83, » 4.98.

Profulla Mitter: Reaktion von Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Diphenylmethan, Dibenzyl, Triphenyl-methan und Stilben.

Im allgemeinen wurde die von Liebermann beschriebene Carboxylierungs- und dessen Isolierungsmethode der Säuren mit gelegentlichen kleinen Abweichungen befolgt. In allen Fällen wurden gleichzeitig zwei Säuren erhalten, von denen die höher carboxylierte in der Carboxylzahl der Zahl der vorhandenen Phenyle entsprach. Beim Triphenylmethan entsteht vielleicht auch noch eine dritte — die Monocarbonsäure —, aber in so geringer Menge, daß sie nicht isoliert wurde. Die von Stilben erhaltenen Mono- und Dicarbonsäuren besaßen zwar die Zusammensetzung dieser Säuren, erwiesen sich aber nicht mehr als ungesättigt und addierten weder selbst, noch in der Form ihrer Methylester Brom oder Wasserstoff. Offenbar gehören sie einer polymerisierten Form des Stilbens an. Der Versuch mit Stilben (in Schwefelkohlenstoff-Lösung) und Aluminiumchlorid ohne Zusatz von Oxalylchlorid zeigte denn auch, daß das Stilben unter den Bedingungen des Versuches durch das Aluminiumchlorid schon selbst in ein Harz verwandelt wird, welches ein polymeres Stilben zu sein scheint.

Diphenylmethan-4-monocarbonsäure,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ (*p*).

Die aus der Reaktionsmasse von Diphenylmethan und Oxalylchlorid in einer Gesamtausbeute von 80—90% vom Ausgangsmaterial gewonnenen Säuren bestanden aus Mono- und Dicarbonsäure, welche über die löslichen Calciumsalze gereinigt und nachher mittels Benzol getrennt wurden. Die Monocarbonsäure ist in Benzol löslich, die Dicarbonsäure unlöslich. Die Monocarbonsäure ist auch leicht löslich

in Alkohol, Äther und Eisessig. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolz sie bei 155—156°.

0.1436 g Subst.: 0.4132 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 78.48, » 5.72.

Die Säure ist mit der von Zincke¹⁾ und später von Moses²⁾ dargestellten Diphenylmethan-*p*-monocarbonsäure vom Schmp. 157—158° identisch.

Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure, CH₂(C₆H₄.CO₂H)₂.

Die Säure, deren Ausbeute ca. 75% der Gesamtausbeute beträgt, ist in warmem Alkohol und Eisessig löslich, fast unlöslich in Äther und in Benzol. Sie sublimiert in feinen, bei 334—336° schmelzenden Nadeln.

0.1358 g Subst.: 0.3526 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.31, H 4.69.

Gef. » 70.81, » 5.08.

Die Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure ist zuerst von Schöpff³⁾ dargestellt und später von Duval⁴⁾ weiter untersucht worden. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Schöpff bei 290°, nach Duval bei 323°. Da Duval Schöpffsche Säure nitriert hat, habe ich zum Vergleich meine Säure nach derselben Vorschrift nitriert. Das Nitroprodukt schmolz bei 271°, während Duval 278° als Schmelzpunkt angibt. Da die anderen Eigenschaften gut mit einander stimmen, dürften die Säuren trotz des beobachteten geringen Schmelzpunktsunterschiedes identisch sein.

Dinitro-diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure, CH₂(C₆H₃[NO₂].COOH)₂.

Löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Benzol und Äther. Aus Alkohol feine, bei 271° mit Zersetzung schmelzende Nadeln.

0.1400 g Subst.: 0.2640 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.1244 g Subst.: 9.7 ccm N (19.5°, 761 mm). — 0.1522 g Subst.: 11.9 ccm N (17°, 757.5 mm).

C₁₅H₁₀O₈N₂. Ber. C 52.02, H 2.89, N 8.09.

Gef. » 51.43, » 3.27, » 9.04, 8.95.

Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure-dimethylester,
CH₂(C₆H₄.CO₂CH₃)₂.

Der Ester wurde beim Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Methylalkohol erhalten. Er krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nadeln, die bei 81—82° schmelzen.

¹⁾ A. **161**, 105 [1872].

²⁾ B. **33**, 2623 [1900].

³⁾ B. **27**, 2325 [1894].

⁴⁾ C. r. **141**, 198.

0.1369 g Sbst. im Vakuum getrocknet: 0.3625 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 72.21, » 5.95.

Dibenzyl-*p*-monocarbonsäure, C₆H₅.CH₂.CH₂.C₆H₄.CO₂H (*p*).

10 g Dibenzyl wurden mit 25 g Oxalylchlorid, 17.5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff in der üblichen Weise behandelt. Die Ausbeute an roher Säure betrug 12 g. Sie bestand aus Mono- und Dicarbonsäure in ungefähr gleichen Mengen. Da die Monocarbonsäure in Eisessig löslich, die Dicarbonsäure unlöslich ist, so wurden sie durch kochenden Eisessig getrennt. Zur Analyse wurde die Monocarbonsäure über das lösliche Calciumsalz und dann das gut krystallisierende Natriumsalz gereinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in feinen, bei 173–174° — nicht wie früher¹⁾ angegeben bei 228–230° — schmelzenden Nadeln. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

0.1535 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.64, H 6.19.

Gef. » 79.61, » 6.40.

Das Na-Salz, C₁₅H₁₃O₂Na, krystallisiert beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in schimmernden Blättchen.

0.1369 g Sbst. bei 130° getrocknet: 0.0414 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₃O₂Na. Ber. Na 9.27. Gef. Na 9.79.

Ca-Salz, Ca(C₁₅H₁₃O₂)₂. Aus Wasser feine Nadeln.

0.1096 g Sbst. bei 130° getrocknet: 0.0316 g CaSO₄.

(C₁₅H₁₃O₂)₂Ca. Ber. Ca 8.16. Gef. Ca 8.48.

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Benzoessäure und Terephthalsäure. Es liegt daher die bisher unbekannte Dibenzyl-*p*-monocarbonsäure vor.

Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure,

(*p*) CO₂H.C₆H₄.CH₂.CH₂.C₆H₄.CO₂H (*p'*).

Die Säure, deren Menge ungefähr 40–50% der Gesamtausbeute beträgt, ist in Eisessig fast unlöslich, unlöslich in Benzol, Alkohol und Äther. Sie konnte nicht umkrystallisiert werden. Zwecks Analyse wurde sie über den Methylester gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt über 320°.

0.1625 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 0.4181 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1592 g Sbst. verbrauchten: 11.70 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.18, KOH 41.48 (für 2 Mol KOH).

Gef. » 71.56, 71.35, » 5.85, 5.72, » 41.15.

¹⁾ B. 44, 857 [1911].

Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure-dimethylester,
 $(p') \text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 (p)$.

Der Ester ist mittels Phosphorpentachlorid und Methylalkohol leicht zu erhalten; in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisiert er in Nadeln, die bei 119° schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 0.4053 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.34, » 6.54.

Der Ester ist danach mit dem von Wolfenstein und Fischer¹⁾ dargestellten Dimethylester der Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure identisch. Danach ist auch die Dicarbonsäure die von Wolfenstein und Kattwinkel²⁾ dargestellte Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure.

Triphenylmethan-dicarbonsäure, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$.

7.5 g Triphenylmethan wurden mit 25 g Oxalylechlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid in der üblichen Weise behandelt. Ausbeute 7.1 g. Die rohe Säure besteht aus der Di- und Tricarbonsäure in ungefähr gleichen Mengen, neben Spuren der Monocarbonsäure. Beim Behandeln mit kaltem Benzol geht die Monocarbonsäure neben etwas Dicarbonsäure in Lösung. Der Rückstand wird mit Toluol gekocht, wobei die Dicarbonsäure in Lösung geht und nach dem Erkalten krystallinisch ausfällt. Sie schmilzt unscharf unter Zersetzung gegen 174°. In Alkohol, Äther und Eisessig ist die Säure sehr leicht löslich. Die Barium- und Calciumsalze der Säure sind in Wasser leicht löslich.

0.1582 g Sbst.: 0.4356 g CO_2 , 0.0713 g H_2O . — 0.1480 g Sbst. verbrauchten: 9.05 ccm $\frac{n}{10}\text{-NaOH}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 75.90, H 4.82, NaOH 24.09 (für 2 Mol. NaOH).

Gef. » 75.09, » 5.00, » 24.45.

Es liegt also eine Triphenyl-dicarbonsäure vor. In der Literatur sind bisher zwei isomere Triphenylmethan-dicarbonsäuren bekannt — die von Hemilian³⁾ dargestellte Triphenylmethan-2.4-dicarbonsäure vom Schmp. 278° und die von Bistrzycki und Gyr⁴⁾ dargestellte Triphenylessigsäure-4-carbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 246–247° liegt. Sehr wahrscheinlich liegt hier die bisher unbekannte Triphenylmethan-4.4'-dicarbonsäure vor.

Triphenylmethan-tricarbonsäure, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_3$.

Die Tricarbonsäure hält kleine Mengen der Dicarbonsäure sehr fest zurück, und erst nach 10-stündigem Extrahieren der rohen Säure

¹⁾ B. 37, 3216 [1904].

²⁾ B. 34, 2423 [1901].

³⁾ B. 19, 3068 [1886].

⁴⁾ B. 37, 662 [1904].

mit Toluol, welches die Dicarbonsäure löst, gelang es, die Tricarbonsäure rein zu erhalten. Die Säure wurde mit Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. So erhielt ich die Säure in Schüppchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure ist in Alkohol, Äther und Eisessig sehr leicht löslich, unlöslich in Toluol. Die Barium- und Calciumsalze sind in Wasser leicht löslich. Die Ausbeute beträgt ca. 30—40 %.

0.1339 g Sbst.: 0.3459 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1513 g Sbst.: 11.73 ccm $\frac{1}{10}\text{-NaOH}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 70.20, H 4.25, NaOH 31.91 (für 3 Mol. NaOH).

Gef. » 70.45, » 4.61, » 31.01.

Eine Triphenylmethan-tricarbonsäure ist bisher unbekannt. Sehr wahrscheinlich ist die Säure, die Triphenylmethan-4.4'.4''-tricarbonsäure.

Stilben-monocarbonsäure (?), $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$ (?).

10 g Stilben wurden in der üblichen Weise mit Oxalylechlorid behandelt. Die Ausbeute an roher Säure betrug ca. 6 g. Beim Kochen mit Calciumcarbonat geht die Dicarbonsäure, deren Menge ca. 2 % der Gesamtmenge beträgt, in Lösung, während die Monocarbonsäure zurückbleibt. Die Monocarbonsäure ist leicht löslich in Eisessig, löslich in warmem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden. Zwecks Analyse wurde die Säure in Eisessiglösung mit Blutkohle behandelt, mit Wasser gefällt und dann mit verdünnter Soda aufgenommen. Die Lösung wurde ausgeäthert und nachher mit Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei $235\text{--}237^{\circ}$.

0.1539 g Sbst. (bei $100\text{--}110^{\circ}$ getr.): 0.4592 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 80.35, H 5.35.

Gef. » 81.37, » 5.87.

Stilben-carbonsäure-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_4\text{.CO}_2\text{CH}_3$.

Da die gewöhnlichen Esterifikationsmethoden sämtlich versagten, wurde der Ester durch Erhitzen der Säure mit Silberoxyd und Jodmethyl unter Rückfluß dargestellt. Die Ausbeute betrug ca. 30 % der Theorie. Der Ester ist in Benzol und in Äther sehr leicht löslich, unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Aus Benzollösung mit Ligroin gefällt, wurde die Substanz als schwach gelb gefärbtes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 145° .

Die Substanz ist in Soda unlöslich und wird durch Kochen mit Alkali zur Säure zurück verseift.

0.1298 g Sbst.: 0.3869 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 81.29, » 5.63.

Stilben-dicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Die über das lösliche Ca-Salz gereinigte Säure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. Sie schmilzt gegen 225° unter Zersetzung.

0.1233 g Sbst.: 0.3274 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1403 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 72.42, 71.98, » 5.22, 5.34.

Sie war also noch nicht ganz frei von Monocarbonsäure.

In Soda gelöst, reagiert die Stilben-carbonsäure sofort mit Permanganat-Lösung. Dagegen reagiert sie mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung auch in Gegenwart von Jod als Katalysator nicht. Ebenso erfolglos wie bei der Säure verliefen die Versuche, den Ester zu bromieren.

Obwohl verschiedene energische Reduktionsmittel (Zinkstaub und Ammoniak, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor) angewandt wurden, konnte ich die Säure nicht zu Dibenzyl-carbonsäure reduzieren.

Molekulargewichtsbestimmungen im Eykmanschen Depressimeter ergaben Folgendes: 0.3270 g Sbst. in 14.14 g Phenol: $t-t'$ 0.205° . — 0.2751 g Sbst. in 13.45 g Phenol: $t-t'$ 0.165° .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2)_4$. Ber. Mol.-Gew. 896. Gef. Mol.-Gew. 812, 929.

Die große Differenz zwischen den gefundenen Werten erklärt sich dadurch, daß ein Fehler von 0.01° in der Ablesung eine Differenz von ca. 50 in dem gefundenen Wert gibt, und das Thermometer des Apparats nur in $1/20^\circ$ geteilt war.

Nach dem oben Geschilderten dürften die beiden vorstehenden Säuren nicht dem Stilben angehören, sondern Carbonsäuren eines bereits polymerisierten Stilbens sein.

Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß Stilben selbst durch Aluminiumchlorid eine tiefgreifende Veränderung erleidet.

Polystilben (?), $(\text{C}_{14}\text{H}_{12})_x$.

Wird zu einer abgekühlten Lösung von Stilben in Schwefelkohlenstoff pulveriges Aluminiumchlorid zugesetzt, so scheidet sich sofort fast die gesamte Menge des Stilbens in Form einer braunen harzigen Aluminiumchlorid-Verbindung aus.

Der nach 24 Stunden vom Harz abgegossene Schwefelkohlenstoff enthielt fast nichts mehr gelöst. Die harzige Abscheidung wurde mit Eiswasser zersetzt, dann zur Entfernung der Tonerde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es hinterblieb eine harzige Substanz, welche beim Versetzen ihrer Benzollösung mit Ligroin in lichtgelben Flocken ausfiel.

Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Stilbens kocht man die Substanz mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, aus. So gereinigt, enthielt sie nur noch Spuren Asche und war chlorfrei. Sie schmolz unscharf unter Zersetzung bei 220°. Bei 110° getrocknet, ergab sie fast die für Stilben berechneten Zahlen. Die Eigenschaften der Substanz bieten keine Garantie für absolute Reinheit.

0.1272 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.4813 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.67.
Gef. » 91.66, 91.92, » 5.92, 5.99.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung der Substanz in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ergab: 0.2659 g Sbst. in 17.75 g Benzol: $t-t' = 0.050^\circ$.

(C₁₄H₁₂)₈. Ber. Mol.-Gew. 1440. Gef. Mol.-Gew. 1498,

woraus man vielleicht auf ein polymeres Stilben, vielleicht aber auch nur auf kolloidalen Zustand schließen darf.

Die Polymerisation des Stilbens ist von Ciamician und Silber¹⁾ bei Belichtung seiner Lösung (2½ Jahre) in Benzol beobachtet worden. Ihr Distilben ist aber eine in Nadeln krystallisierende, bei 163° schmelzende Verbindung von der Molekularformel C₂₈H₂₄ und daher von der vorbeschriebenen ganz verschieden.

D. Butescu: Einwirkung des Oxalylchlorids auf substituierte Anthracene.

Zur Verwendung gelangten nur in den Benzolkernen sowohl α - wie β -substituierte Anthracene, nämlich β -Methyl, α - und β -Monochlor-, 15- und 1.8-Dichlor-anthracen. Soweit diese Ausgangsmaterialien in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wurden sie durch Reduktion der zugehörigen Chinone²⁾ nach Angaben gewonnen, welche mir Hr. cand. H. Schilling im diesseitigen Laboratorium gemacht hat und die er demnächst veröffentlichen wird. Die genannten fünf substituierten Anthracene lieferten je eine zugehörige und zwar die γ -Monocarbonsäure und ein zugehöriges Aceanthrenchinon. Es wurde stets mit Aluminiumchlorid-Zusatz nach folgenden Mengenverhältnissen gearbeitet:

1 Gewichtsteil des substituierten Anthracens, 3 Gewichtsteile Oxalylchlorid, 0.75 Teile Aluminiumchlorid und 20 g Teile Schwefelkohlenstoff mit Rührwerk und Eiskühlung gearbeitet und nach 3-stündigem Rühren mehrere Tage sich selbst überlassen. Das Aussehen der Reaktionsprodukte entsprach ganz

¹⁾ B. 35, 4129 [1902].

²⁾ Die vorbezeichneten gechlorten Anthrachinone verdanke ich der Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Liebermann.

den Angaben von Liebermann und Zsuffa¹⁾ über die gleichen Reaktionen beim Anthracen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte gleichfalls in der dort angegebenen Weise.



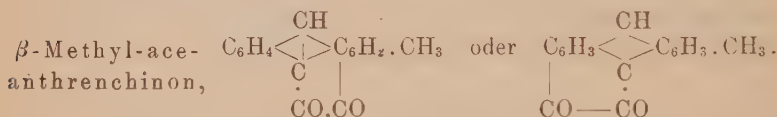
Die Ausbeute an Säure betrug ca. 20 % der angewandten Substanz. Die Säure ist gelblich, wird aber durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Blutkohle fast farblos. Schmilzt bei 197° unter Kohlensäureentwicklung.

0.1486 g Sbst.: 0.4414 g CO_2 , 0.0686 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 1.35, ¹¹

Gef. » 81.01, » 5.13.

Löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig geht sie in β -Methyl-anthrachinon (Schmp. 177°) über, wodurch die γ -Stellung der Carboxylgruppe bewiesen ist.



Der mit Soda behandelte orangefarbige Rückstand wurde mit 1 Tl. Natriumbisulfidlösung in 4 Tln. Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol zum Sieden erhitzt. Das Chinon geht dabei mit hellgelber Farbe als Bisulfidverbindung in Lösung und kann aus letzterer durch kochende Salzsäure wieder als Chinon ausgefällt werden. Da β -Methyl-aceanthrenchinon auch nach Zugabe von Alkohol in Natriumbisulfid schwer löslich ist, mußte das Auskochen öfters wiederholt werden, bis das Filtrat beim Ansäuern nichts mehr ausschied. Das abgeschiedene Produkt wurde nach dem Trocknen aus Benzol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Form schöner, roter Nadeln vom Schmp. 251° erhalten. Die Ausbeute an β -Methyl-aceanthrenchinon kann durch Verlängerung der Einwirkungszeit bis auf 90 % des angewandten β -Methylanthracens gesteigert werden. In Alkohol ist das Chinon ziemlich löslich und gut daraus krystallisierbar.

0.1420 g Sbst.: 0.4280 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 0.4460 g CO_2 , 0.0581 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 82.92, H 4.06.

Gef. » 82.23, 82.53, » 4.41, 4.19.

¹⁾ B. 44, 208 [1911].



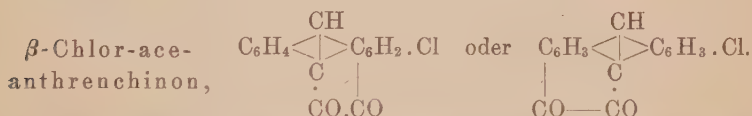
Die aus dem sodalöslichen Teil des Reaktionsproduktes von β -Chloranthracen und Oxalylchlorid mit Salzsäure in citronengelben Flocken gefällte Säure wurde aus Benzol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 228° . Die Säure ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff leicht, in Toluol schwer löslich. Die Ausbeute an Säure betrug 15—20 % der angewandten Substanz.

0.1421 g Sbst.: 0.3651 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.

Gef. » 70.07, » 3.43, » 13.41.

Durch Oxydation mit Chromsäure läßt sich die Säure wieder in β -Chlor-anthrachinon vom Schmp. 209° überführen. Die Carboxylgruppe steht also in γ -Stellung.



Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Chinon krystallisiert aus Benzol in schönen, roten Nadeln vom Schmp. 294 — 295° . Es ist in Ligroin, Eisessig schwer, leicht in Alkohol löslich. Die Ausbeute an Rohchinon betrug 80 % der angewandten Substanz.

0.1700 g Sbst.: 0.4467 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — 0.1644 g Sbst.: 0.0898 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 72.04, H 2.64, Cl 13.30.

Gef. » 71.67, » 2.87, » 13.13.

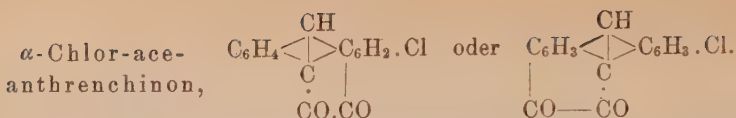


Die Säure bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, welches sich aus wenig Wasser umkrystallisieren läßt und durch das sich die Säure leicht reinigen läßt. Die Ausbeute an Säure betrug höchstens 20 % der angewandten Substanz. Aus Benzol krystallisiert sie in büschelförmig gruppierten, hellgelben Nadelchen. Sie schmilzt bei 258° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung.

0.1276 g Sbst.: 0.3304 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 0.0577 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.

Gef. » 70.62, » 3.24, » 13.46.



Bei 8-stündigem Rühren und 2-tägigem Stehen wurden 40 % des angewandten α -Chloranthracens an diesem Chinon gewonnen.

Das α -Chloraceanthrenchinon ist in Benzol viel leichter löslich als das β -Chloraceanthrenchinon und krystallisiert aus Benzol in schönen roten Nadeln. Schmp. 251° unter Zersetzung.

0.1221 g Sbst.: 0.3240 g CO_2 , 0.0315 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 72.04, H 2.64.

Gef. » 72.37, » 2.86.



Obwohl die Mischung von 1 Tl. 1.8-Dichloranthracen, 2.5–3 Tln. Oxalylehlorid, 1 Tl. Aluminiumchlorid und 20 Tln. Schwefelkohlenstoff fast momentan schwarz wurde, wurde zur Erzielung einer guten Ausbeute das Rühren 8 Stunden fortgesetzt und dann die Mischung drei Tage lang stehen gelassen. Die Ausbeute an Säure erreicht dann etwa 25 %, die des Chinons etwa 70 % der angewandten Substanz. Die aus dem Sodaauszuge mit Salzsäure in citronengelben Flocken gefällte 1.8-Dichlor-anthracen-carbonsäure wird, aus Benzol umkrystallisiert, in büschelförmigen Nadeln erhalten. Sie krystallisiert aus Eisessig oder Aceton in fächerförmig gruppierten, gelben Blättchen. Bei 270° schmilzt die Säure noch nicht. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man 1.8-Dichlor-anthrachinon.

0.1410 g Sbst.: 0.3192 g CO_2 , 0.0402 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 61.85, H 2.75.

Gef. » 61.74, » 3.16.

Die Carboxylgruppe kann in Stellung 9 oder 10 stehen.



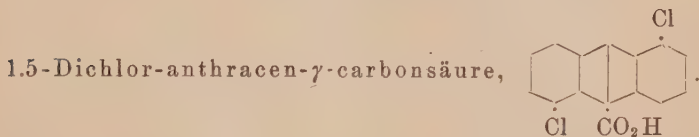
Das Chinon läßt sich seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol wegen nicht wie die vorhergehenden über die Natriumbisulfitverbindung reinigen; aber durch 2- bis 3-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es leicht rein. Es bildet hellbraune Blättchen, die sich bei 268 – 270° zersetzen. Das Trocknen für die Analyse geschah im

Vakuum bei 80–100°, da beim Trocknen im Trockenschrank auf 110–120° die Farbe der Substanz sehr dunkel wurde.

0.2016 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 0.1540 g AgCl.

C₁₆H₆O₂Cl₂. Ber. C 63.80, H 2.00, Cl 23.58.

Gef. » 63.72, » 2.31, » 23.49.



Die Ausbeute an Carbonsäure war hier recht gut, etwa 50% der angewandten Substanz. In Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff ist sie sehr löslich, in Benzol, Eisessig, Toluol etwas weniger. Die aus Benzol in hellgelben Nadeln auskrystallisierte Säure schmolz bei 205° unter Zersetzung.

0.2042 g Sbst.: 0.4618 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₁₅H₈O₂Cl₂. Ber. C 61.85, H 2.75.

Gef. » 61.61, » 2.93.



Das Chinon unterscheidet sich vom 1.8-Dichlor-aceanthrenchinon dadurch, daß es sich in Natriumbisulfit beim Kochen mit hellgelber Farbe löst, also über die Bisulfitverbindung gereinigt werden kann. Ausbeute ca. 50% der angewandten Substanz. Das Chinon ist in Benzol fast unlöslich; mehrmals aus kochendem Eisessig umkrystallisiert bildet es rote, bei 275° noch nicht schmelzende Nadeln.

0.1634 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.0268 g H₂O.

C₁₆H₆O₂Cl₂. Ber. C 63.80, H 2.00.

Gef. » 63.96, » 1.82.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

153. C. Liebermann und E. Herrmuth: Über Derivate des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyls.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Wie das Hydrocörolignon (das 3.5.3'.5'-Tetramethoxy-4.4'-oxydiphenyl) durch Oxydationsmittel mit größter Leichtigkeit und quantitativ in sein zugehöriges 4.4'-Chinon, das Cörolignon, übergeht, so bildet das Entmethylierungsprodukt des ersteren, das 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl mit denselben Oxydationsmitteln ebenso leicht das blauviolette, schwerlösliche Tetraoxy-diphenchinon¹⁾. Wie es nun früher Liebermann und seinen Mitarbeitern schon sehr auffällig erschien, daß die halogenierten Hydrocörolignone Monochlor-²⁾, Dichlor-³⁾ und Tetrabrom-hydrocörolignon unter den Oxydationsbedingungen des Hydrocörolignons nicht in die zugehörigen halogenierten Cörolignone übergehen, sondern unverändert bleiben, so waren wir jetzt überrascht, bei einer Neubearbeitung des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxydiphenyls, zu welcher seine neuerdings sehr erleichterte Darstellung⁴⁾ Anlaß gab, zu finden, daß auch das 2.6.2'.6'-Tetrabrom-hexaoxydiphenyl sich nicht zum zugehörigen 4.4'-Chinon oxydieren läßt. Wir glaubten deshalb, das eigentümliche Verhalten dieser halogenierten Verbindungen etwas näher erforschen zu sollen.

Seit den älteren, oben erwähnten Arbeiten hat sich eine größere Anzahl von Forschern mit den Zweikernchinonen, zu denen das Cörolignon gehört, befaßt⁵⁾. Namentlich haben auch Auwers und Markovits⁶⁾ die Fälle näher ins Auge gefaßt, in denen ein *p,p'*-Diphenolderivat die Fähigkeit zur Cörolignonbildung verliert, und sprechen die Ansicht aus, daß diese Unfähigkeit immer dann eintritt, wenn irgend ein Substituens sich in *meta*-Stellung zu den *p,p'*-Hydroxylen befindet. Diese Ansicht enthält allerdings bisher keine Erklärung, sondern lediglich eine Zusammenfassung einer nicht allzu

¹⁾ C. Liebermann, B. **9**, 1887 [1876].

²⁾ Liebermann und Gybulski, B. **31**, 618 [1898]. Unter anderen energischeren Einflüssen läßt sich Monochlor-hydrocörolignon zwar in eine chinonartige, aber nicht in eine cörolignonartige Verbindung überführen.

³⁾ Hayduck, B. **9**, 929 [1876].

⁴⁾ C. und H. Liebermann, B. **42**, 1928 [1909], Anmerkung. Wie seitdem Hr. Dipl.-Ing. Schiller gefunden hat, läßt sich die Entmethylierung auch mit der weit billigeren Bromwasserstoffsäure, spez. Gew. 1.38, durchführen.

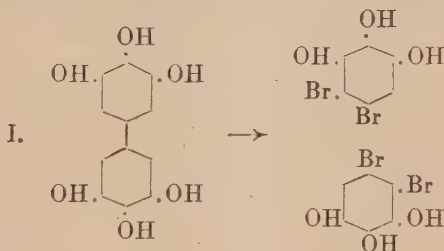
⁵⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich bei Schlenk (A. **363**, 313, 314 [1908]).

⁶⁾ B. **38**, 226 [1905].

großen Zahl von Tatsachen. Das Gleiche gilt für die Annahme Schlenks¹⁾, der das Ausbleiben gewisser färberischer Eigenschaften bei den Chinonimiden substituierter Benzidine ebenfalls auf die Meta-substitution zur Chinonimidgruppe zurückführen will. Diese Kritik, welche die genannten Autoren zum Teil schon selbst geübt haben, soll keineswegs den Wert der erwähnten Arbeiten herabsetzen.

Bei der Aufnahme unserer Arbeit über bromiertes Hexaoxy-diphenyl drängten sich uns aber vom rein empirisch-experimentellen Standpunkt aus einige Fragen auf, deren Beantwortung uns zunächst nötig erschien.

1. Ist das Molekül der halogenierten Hydrocörulignone und Hexaoxy-diphenyle wirklich das bisher angenommene der zugehörigen nicht halogenierten Verbindungen, oder ist es etwa nur halb so groß? Dies könnte nämlich dann eintreten, wenn bei der Halogenierung des Hydrocörulignons oder Hexaoxy-diphenyls eines der Halogenmoleküle die Bindung der beiden Phenyle sprengte und ein Halogenatom sich an die Stelle der aufgehobenen Bindung in folgender Art setzte:



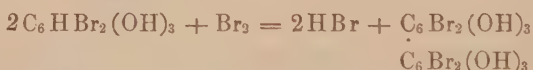
Die so entstehende Verbindung hätte dann allerdings eine um 1 Mol. Wasserstoff ärmere Formel als die bisher angenommene. Dies ändert aber bei dem hohen Molekül die prozentische Zusammensetzung fast gar nicht. Solchen Verbindungen ginge selbstverständlich die Fähigkeit ab, sich zu einem Cörulignon oxydieren zu lassen. Der Annahme dieses Reaktionsverlaufes stehn allerdings die Existenz des Monochlor-hydrocörulignons und einige Molgewichts-Bestimmungen²⁾ entgegen, welch' letztere aber wegen der bekannten Assoziationsmöglichkeiten für sich allein keine unbedingte Beweiskraft haben. Jedenfalls müßten diese Molgewichts-Bestimmungen zum Zweck ihrer Beweisfähigkeit erweitert und in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt werden. Es bieten sich aber auch chemische Prüfungen dar. So müßte das aus dem Hexaoxy-diphenyl stammende Tetrabromprodukt mit einem der bereits bekannten Dibrom-pyrogallole von

¹⁾ A. 363, 313 [1908]; 368, 274 ff. [1909]. ²⁾ B. 31, 618 [1898].

Einhorn¹⁾ oder von W. H. Perkin jun. und Simonsen²⁾ identisch sein.

Die letztgenannten Autoren haben übrigens die nicht lange vorher erschienenen Arbeiten von Einhorn übersehen und sprechen sich daher nicht über die Identität oder Isomerie ihres und des Einhorn'schen Dibrompyrogallols aus. Auch die Stellung der Bromatome haben sie nicht näher ermittelt. Durch Wiederholung beider Arbeiten haben wir jetzt festgestellt, daß Einhorn's und Perkins Dibrom-pyrogallole identisch sind (s. im experimentellen Teil). Einhorn schreibt seinem Dibrompyrogallol die Stellung der Bromatome 4.6 mit einem Fragezeichen zu. Obwohl diese Stellung vielleicht die wahrscheinlichere ist, ist jedoch die Stellung 4.5 nicht ausgeschlossen, welche für ein in obiger Weise aus Hexaoxy-diphenyl entstehendes Dibrompyrogallol in Betracht käme. Die versuchte Beweisführung wird dadurch etwas, wenn auch nicht wesentlich schwächer, da die zwischen Dibrom-pyrogallol und Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl konstatierten Unterschiede anderer Art sind, als es zwischen bloßen 4.5- und 4.6-Dibrom-pyrogallolen der Fall wäre.

Bei einer etwaigen Identität der Bromierungsprodukte von Pyrogallol und Hexaoxydiphenyl ließe sich noch ein dem ersten Einwurf gewissermaßen entgegengesetzter aufstellen, nämlich, daß die bisher als Dibrompyrogallol geltende Verbindung auch Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl sein könnte. Hierzu brauchte das Brom bei der Einwirkung auf Pyrogallol nur einen Kernwasserstoff ohne Ersatz und nach der Gleichung

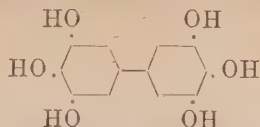


herauszunehmen und so die beiden Reste zusammenzuketten. Diese Reaktion hätte nicht einmal etwas besonders Überraschendes, da dies ja eigentlich dieselbe Reaktion ist, nach der A. W. Hofmann³⁾ aus Pyrogalloldimethyl- (bezw. -diäthyl-)äther durch Oxydation die entsprechenden Cedirete synthetisch gewann.

Die vorstehend angedeuteten Fragen konnten wir im experimentellen Teil dahin entscheiden, daß trotz mancher bedeutenden Ähnlichkeit des Dibrom-pyrogallols und des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls doch beide Verbindungen scharf von einander verschieden sind und offenbar die Molekulargröße ihrer Ausgangssubstanzen beibehalten haben. Die Nichtoxydierbarkeit der substituierten Hydrocörolignone und des Hexaoxydiphenyls muß daher auf die Anwesenheit des Substituens zurückgeführt werden.

¹⁾ B. **37**, 113 [1904]. ²⁾ Soc. **87**, 863 [1905]. ³⁾ B. **11**, 329 [1878].

Bei der feststehenden Konstitution des Hexaoxy-diphenyls¹⁾:



und folgeweise auch des Hydrocörolignons kommen für deren Substitution nur *meta*-Stellungen zu den *p*-Hydroxylen in Betracht. Die substituierten Verbindungen dürfen daher nach der Auwersschen Regel keine Cörolignone geben und tun es auch, soweit sie bekannt sind, nicht²⁾. Es dürfte deshalb erwünscht sein, sich darüber klar zu werden, ob wir uns mit der erwähnten empirischen Regel begnügen müssen oder ihr einen chemischen Sinn unterlegen können. Letzterer kann wohl im Folgenden gefunden werden: Die in *meta*-Stellung (zu den *p*-Hydroxylen) stehenden Substituenten nehmen damit zugleich auch die *ortho*-Stellung zu der Bindestelle der beiden Phenyle ein. Diese Bindestelle werden sie also in ihrer Bewegungsfreiheit und Reaktionsfähigkeit beeinflussen bzw. »sterisch stören«. Gerade diese Bindestelle kommt aber für die Cörolignonbildung in Betracht, denn ihre Bindung zum Nachbarkern muß sich sehr stark lockern, wenn sie aus der einfachen in die doppelte Bindung der Cörolignone übergehen soll. Wenn derselbe Effekt der Behinderung durch *ortho*-Substituenten bei den gewöhnlichen Einkernchinonen nicht in gleicher Weise hervortritt, so kann der Unterschied sehr wohl darauf beruhen, daß es sich bei den Einkernchinonen um Kohlenstoff-Sauerstoff-, bei den Zweikernchinonen dagegen gleichzeitig um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen handelt, welche an den 1.1'-Bindestellen von der einwertigen in die zweiwertige Bindung übergehen müssen.

Experimentelles.

Hexaoxy-diphenyl (Formel I). 30 g feinst geriebenes Hydrocörolignon werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 300 ccm Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) im Eisenfeilbad zum Sieden gebracht. Wenn nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. alles gelöst ist, kocht man noch ca. 20 Min., wobei die Flüssigkeit unter heftigem Stoßen einen starken, weißen, krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Nach dem Abkühlen, wobei die Flüssigkeit fast erstarrt, saugt man schnell, zuletzt scharf, auf Porzellanton ab, und krystallisiert aus $\frac{1}{2}$ l siedenden Wassers schnell um. Erhalten nach einmaligem Umkrystallisieren 19 g weiße Kry-

¹⁾ Graebe und Suter, A. **340**, 222 [1905].

²⁾ Die substituierten Leukoverbindungen des Tetrabrom- und Terrajod-diphenochinons sollten sich bei der Substitution ebenso verhalten, worüber in meinem Laboratorium Versuche im Gange sind.

stalle, 78% vom Theoretischen. Trocken hält sich die Substanz gut. In heißem Wasser oder Alkohol ist sie leicht, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Äther und kaum in Benzol löslich. Der Schmelzpunkt, der etwas über 300° liegt, läßt sich wegen zu starker Dunkelfärbung der Substanz nicht genau bestimmen. Alkalien und deren Carbonate lösen mit prächtiger Veilchenfarbe.

Die negativ verlaufende Zeiselsche Reaktion ergab die Abwesenheit von Methoxyl, die Entmethylierung ist demnach vollständig. Die Anzahl der Hydroxyle wurde nach der vortrefflichen Methode von Zerewitinoff¹⁾ zu 6 festgestellt.

0.1693 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 58.0 ccm CH₄ bei 19° und (744—16) = 728 mm. — 0.0803 g Sbst.: 47.6 ccm CH₄ bei 19° und (753—16) = 737 mm.

C₁₂H₁₀O₆. Ber. C 57.60, H 4.03, OH 40.8, = 6 OH.

Gef. » 57.54, » 4.44, » 45.2, 41.1 = 6.6, 6.0 OH.

Hexaacetoxy-diphenyl, C₁₂H₄(O.C₂H₃O)₆.

6 g Hexaoxydiphenyl, 6 g frisch entwässertes Natriumacetat und 45 ccm Essigsäureanhydrid werden etwa 15—20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter Eiskühlung wird dann vorsichtig mit nur soviel Alkohol in kleinen Mengen versetzt, daß alles Essigsäureanhydrid zerstört wird. Man fällt dann mit Eiswasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um.

Ausbeute 10.5 g = 87%. Farblose Nadeln, die bei 236° schmolzen. Früher²⁾ ist der Schmp. 145° angegeben worden. Falls dabei kein Druckfehler vorliegt, dürfte es sich um eine nicht vollständig acetylierte Substanz gehandelt haben, da hier die Analyse nicht maßgebend ist, weil alle Acetylierungsstufen denselben Prozentgehalt haben. Deshalb wurde diesmal die Substanz einem Versuch nach Zerewitinoff unterworfen. Derselbe verlief vollständig negativ. Die Acetylierung war also diesmal vollständig.

0.1709 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₁₂. Ber. C 57.35, H 4.41.

Gef. » 57.45, » 4.66.



Die Verbindung läßt sich sehr leicht nach der von Einhorn³⁾ für die Darstellung des Pyrogallolcarbonats angegebenen Methode gewinnen. Man

¹⁾ B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]; 43, 3590 [1910].

²⁾ A. 169, 243 [1873].

³⁾ B. 37, 107 [1904].

reinigt sie durch Lösen in Aceton und Zusatz von Petroläther, wobei sich die Verbindung in feinen Nadelchen ausscheidet, die bei 312° unter Schwärzung und Zersetzung schmolzen.

0.1873 g Sbst.: 0.3799 g CO_2 , 0.0380 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.3968 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — Mol.-Bestimmung nach Riiber 0.4027 g Sbst., 11.968 g Aceton: 0.180° Siedepunktsdifferenz.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$. Ber. C 55.62, H 2.00, Mol. 302.
Gef. » 55.32, 55.64, » 2.27, 2.30, » 320.

Tetraoxy-diphenochinon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}(3.5.4)$
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}(3'.5'.4')$

Fällt durch Zusatz alkoholischer Jodlösung (1 Mol.) zur wäßrig-alkoholischen Lösung des Hexaoxy-diphenyls als tiefblauer, dem Cörolignon nicht unähnlicher Niederschlag aus. Da diese Verbindung bisher nur ganz kurz in einer Anmerkung beschrieben wurde¹⁾, seien hier noch einige ihrer Eigenschaften, namentlich die Unterscheidungsmerkmale vom Cörolignon, angegeben. In siedendem Alkohol ist die Verbindung mit braungelber Farbe, vielleicht nicht unzersetzt, löslich; die Lösung färbt Eisen-(bezw. Tonerde-)gebeizte Baumwolle schwarz (bezw. gelbbraun). Konzentrierte Schwefelsäure löst braun, nicht blau wie Cörolignon. In alkalischem Wasser löst sie sich schön veilchenfarben wie Hexaoxydiphenyl, das dabei wohl in diese Oxydationsstufe übergeht. Cörolignon bleibt ungelöst oder gibt schwach gelbe Lösung.

Tetrabrom-hexaacetoxy-diphenyl, $\text{C}_6(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{Br}_2$
 $\text{C}_6(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{Br}_2$

4 g Hexaacetoxy-diphenyl werden mit der Lösung von 3.5 ccm Brom in 5 ccm Eisessig am Rückflußkühler gelinde angewärmt. Es tritt bald eine heftige Reaktion ein, wobei alles in Lösung geht.

Nach dem Abkühlen gießt man in Eiswasser, sammelt und trocknet den Niederschlag, um ihn, da die Verbindung während des Bromierens sich teilweise entacetyliert hat, von neuem in gewohnter Weise mit Natriumacetat (5 g) und Essigsäureanhydrid (30 ccm) nachzuacetylieren. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung bei 231° schmelzende Täfelchen, die in Wasser, Ligroin und Äther unlöslich, in warmem Alkohol und in Benzol leicht löslich sind.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und reduziert Silberlösung nicht.

0.2063 g Sbst.: 0.2648 g CO_2 , 0.0448 g H_2O . — 0.4134 g Sbst.: 0.3779 g AgBr ²⁾. — 0.2782 g Sbst., 9.08 g Phenol: $t-t' = 0.29^{\circ}$.

¹⁾ B. 9, 1887 [1876].

²⁾ Nach der ausgezeichneten Methode von Baubigny und Chavanne (C. r. 136, 1198 [1903]; 138, 85 [1904]) bestimmt.

$C_{24}H_{18}O_{12}Br_4$. Ber. C 35.21, H 2.22, Br 39.10, Mol. 818.
Gef. » 35.01, » 2.43, » 38.90, » 761.

Durch Alkali in der Kälte findet langsame Entacetylierung statt, leicht wird diese durch Kochen mit Bromwasserstoff erreicht.

Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl, $C_{12}Br_4(OH)_6$.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man vom Hexaacetoxypiphenyl aus, indem man aber Bromierung und Verseifung zu einer Operation zusammenzieht. Nachdem beim Erhitzen von Hexaacetoxypiphenyl, Brom und Eisessig wie oben Lösung eingetreten ist, fügt man 4 ccm Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) hinzu und erhitzt noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden.

Die Lösung läßt man im evakuierten Natronkalkexsiccator verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um. Ausbeute 3.9 g = 85 %. Die weißen Blättchen sind in Alkohol und Äther leicht, weniger in Wasser oder Eisessig, schwer in Benzol löslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen dunkelt die Substanz schon stark bei 260°, bei 270—276° erfolgt dann Schmelzen unter Schwarzfärbung und heftiger Zersetzung.

0.1892 g Sbst.: 0.1778 g CO_2 , 0.0225 g H_2O . — 0.1813 g Sbst.: 0.2395 g AgBr. — 0.4768 g Sbst., 15.20 g Eisessig: $t-t' = 0.23^\circ$. — 0.4734 g Sbst., 19.45 g Phenol: $t-t' = 0.325^\circ$.

Aus der fertigen Acetylverbindung durch nachträgliches Entacetylieren erhaltene Substanz: 0.5700 g Sbst., 10.572 g Phenol: $t-t' = 0.75^\circ$.

$C_{12}H_6Br_4O_6$. Ber. C 25.45, H 1.07, Br 56.52, Mol. 566.

Gef. » 25.63, » 1.33, » 56.22, » 532, 539, 544.

Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl läßt sich auch gut aus Tetrabromhydrocöculignon durch Entmethylieren darstellen.

2 g Tetrabromhydrocöculignon¹⁾ werden in 6 ccm Eisessig heiß gelöst, abgekühlt und unter Rühren 75 ccm rauchende Bromwasserstoffsäure zugesetzt, wobei die Masse zum feinen Brei wird. Beim Kochen am aufsteigenden Kühler geht nach 1 Stunde das meiste in Lösung. Es wurde noch 6 Stunden gekocht, dann im Vakuum auf $\frac{1}{5}$ des Volumens eingeengt, wonach sich das Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl größtenteils krystallisiert ausscheidet.

Den Rest gewinnt man durch Ausäthern der Mutterlauge als Öl, welches durch Impfen mit einigen Krystallen sofort erstarrt. Auch

¹⁾ Hydrocöculignon, Di- und Tetrabromhydrocöculignon lassen sich, wo sie zusammen vorkommen, trennen und dadurch annähernd bestimmen, daß aus der Lösung in 40-proz. Essigsäure Eisenchlorid die erstere Verbindung als Cöculignon fällt; die beiden Bromverbindungen trennt man über die Kaliumsalze, von denen das des Dibromhydrocöculignons schwer löslich ist. Den Schmelzpunkt des Dibromdiacetylhydrocöculignons fanden wir abweichend von Hayducks Angabe (158°) bei 178°.

durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht, aber weniger glatt, Tetrabrom-hydrocörulignon in Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl über. Neuerdings hat Hr. Dipl.-Ing. W. Schiller im diesseitigen Laboratorium gefunden, daß man die Tetrabromverbindung auch leicht durch direktes Bromieren von Hexaoxy-diphenyl (2 g) in Chloroform (10 ccm) durch allmähliches Versetzen mit 5 ccm Brom in 12 ccm Chloroform darstellen kann. Das überschüssige Brom und Chloroform destilliert man nach 24-stündigem Stehen im Vakuum ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Ausbeute gut.

0.1693 g Sbst.: 0.2255 g AgBr.

$C_{12}H_6O_6Br_4$. Ber. Br 56.62. Gef. Br 56.68.

Mit alkoholischer Jodlösung gibt die wäßrige oder alkoholische Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls niemals einen blauen chinonartigen Niederschlag, wie dies die nicht bromierte Substanz tut, die Lösung bleibt vielmehr klar und unverändert. Eisenchloridlösung färbt zwar die Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls schön blau; diese Färbung ist aber offenbar die gewisser Phenolhydroxyl-Stellungen und hat mit der Cörulignonreaktion nichts zu tun; wie die Phenol-Eisenchloridreaktion ist sie sehr vergänglich und wird durch einen Überschuß von Eisenlösung oder etwas Säure schnell zerstört. Das gilt auch für die kleine Spur eines allmählich eintretenden, sehr fein verteilten, durch die Filter gehenden, bläulichen Niederschlags, der bei derartigen Reaktionen stets auftritt.

Gegen verdünntes Alkali verhält sich die wäßrige Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls sehr charakteristisch und vom Hexaoxy-diphenyl durchaus abweichend. Während letzteres sich sofort tief veilchenfarbig löst, ist die Lösung der bromierten Verbindung im ersten Augenblick farblos. Sofort wird aber die Lösung an den Wandungen des Reagensglases, wo sie mit der Luft in Berührung ist, schön rot, und bei einigem Schütteln mit Luft färbt sich die Lösung allmählich schön tiefrot auf. Die Färbung hält sich mehrere Stunden fast unverändert. Es ist dies die durch die beiden vorhandenen Benzolkerne verlangsamte und nach rot modifizierte Braunfärbung alkalischer Pyrogallol-Luftlösungen¹⁾.

Eine ganz ähnliche Farbreaktion gibt nun auch nach Einhorn, Cobliner und Pfeiffer²⁾ das Dibrompyrogallol mit Luft in alkalischer Lösung, und gerade dies war die Veranlassung der vorliegenden

¹⁾ Sehr bemerkenswert diesem Verhalten gegenüber ist das des Dibrom- und Tetrabromhydrocörulignons gegen alkalische Mittel. Selbst kurzes Schmelzen mit Kali und vielstündiges Erhitzen mit Kalkmilch auf 250° verändert diese Substanzen nicht.

²⁾ B. 37, 113 [1904].

den Arbeit. Dies nötigte uns, auch Dibrompyrogallol zum direkten Vergleich darzustellen und seine Eigenschaften genauer festzustellen. Von der so rein gewonnenen Verbindung haben wir dann noch eine Brom- und eine Molgewichts-Bestimmung ausgeführt:

0.1654 g Sbst.: 0.2199 g AgBr. — 0.3537 g Sbst., 8.3989 g Phenol:
 $t-t' = 1.06^\circ$.

$C_6H_4Br_2O_3$. Ber. Br 56.33, Mol. 284.

Gef. » 56.52, » 284.

Besser und weit bequemer ist die neuere Darstellungsweise des Dibrom-pyrogallols von Perkin und Simonsen (l. c.) aus Pyrogallol und Phosphorpentabromid. Auch hier erhielten wir die Verbindung leicht rein.

0.1583 g Sbst.: 0.2085 g AgBr.

$C_6H_4Br_2O_3$. Ber. Br 56.33. Gef. Br 56.05.

Die Verbindung schmolz, schnell aus Wasser umkrystallisiert, bei 153° unter Schwärzung und Zersetzung. Perkin gibt 150° , Einhorn für sein Dibrompyrogallol 158° an. Dies war auch bei uns ungefähr der bei bereits eingetretener Zersetzung beobachtete Endschmelzpunkt des Dibrompyrogallols nach Einhorn; es ist aber nicht ganz leicht in diesem Reinheitsstadium zu erhalten, am besten noch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol.

Eine Verschiedenheit des Perkinschen und Einhornschen Dibrompyrogallols glaubten wir daraus nicht folgern zu sollen, da die übrigen Eigenschaften, so die Löslichkeitsverhältnisse in siedendem Wasser, Benzol und Chloroform und der Habitus beim Auskrystallisieren aus diesen Mitteln, beim direkten Vergleich keine nennenswerten Unterschiede zeigten.

Die Acetylverbindung des Perkinschen Dibrom-pyrogallols schmolz dessen Angaben entsprechend bei 143° . Denselben Schmelzpunkt haben wir, wenn auch nicht besonders scharf ($140-142^\circ$), bei der Acetylverbindung erhalten, welche wir aus dem Dibrompyrogallol von Einhorn darstellten.

Nach Einhorn wird Dibrompyrogallol »durch Alkalien rosa gefärbt«. Tatsächlich ist der Verlauf hier ganz ähnlich wie für Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl: die wäßrige Lösung bleibt bei Zusatz einer Spur Alkali im ersten Augenblick farblos und wird dann an der Stelle des Luftzutritts rosa. Aber diese Rosafärbung hält nicht wie beim Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl auch nur kurze Zeit oder etwas stärkerem Alkali stand. Im Gegensatz zur Tetrabromverbindung schlägt sie vielmehr in kürzester Zeit in Braun um und wird nun langsamer, aber ähnlich braun wie eine alkalische Pyrogallollösung.

Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale.

	Tetrabrom- hexaoxy-diphenyl	Dibrom-pyrogallol
Schmelzpunkt . . .	von 260° ab dunkel, bei 270—276° schwarz unter heftiger Zersetzung	von 152° ab Schwärzung, Zersetzungs- u. Schmelzpunkt gegen 158°
kaltes verdünnt. Alkali	erst farblos, bei Luftzutritt schön rot, ziemlich beständig	erst farblos, bei Luftzutritt erst rosa, dann braun, unbeständig
kochendes starkes Kali	rote Lösung über mißfarben schön, ziemlich beständig violett	braun zu gelb auffhellend (einmal schwache Violett-färbung beobachtet)
Eisenchlorid . . .	schön blaue Lösung	weniger schön blaue Lösung
Silberlösung . . .	Silberreduktion	Silberreduktion
Löslichkeit in Wasser und in Benzol . .	schwerer löslich	leichter löslich
konzentrierte Schwefelsäure		
kalt	farblos	farblos
warm	schwach rot	schwach rot
Mol.-Gew.	538 (Mittel)	284
Acetat, Schmelzpunkt.	231°	143°

Hiernach ist die Nichtidentität der beiden Verbindungen einwandfrei erwiesen.

Hier seien auch noch die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Hexaoxy-diphenyl und seinem Tetrabromprodukt zusammengestellt.

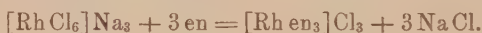
	Hexaoxy-diphenyl	Tetrabrom- hexaoxy-diphenyl
	wäßrige Lösungen	
Spur Alkali	prachtvolles Veilchenblau	farblos, beim Luftzutritt rot, beim Kochen mit starkem Alkali blau
alkoholische Jodlösung	sofortige Fällung des tiefblauen Tetraoxy-diphenochinons	bei zur Lösung des Jods hinreichender Alkoholmenge keine Ausscheidung oder Färbung; noch nach 24 Stunden unverändert
Eisenlösung	sofortige Fällung des in Alkali violett löslichen Tetraoxy-diphenochinons	blaue, leicht vergängliche Färbung, durch mehr Eisenchlorid zerstört

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

154. A. Werner: Über Spiegelbildisomerie bei Rhodium-Verbindungen. I.

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Rhodium-ammoniak-salze und Kobalt-ammoniak-salze haben große Ähnlichkeit, worauf ich schon früher¹⁾ hingewiesen habe. Nur in der Farbe stimmen sie nicht überein, wie schon daraus hervorgeht, daß die Hexammin-kobalti-salze gelb, die Hexammin-rhodium-salze farblos sind. Nachdem nun festgestellt worden war, daß die Triäthylendiamin-kobaltisalze, $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$, in die durch Molekülasymmetrie II bedingten Spiegelbildisomeren zerlegt werden können, dürfte man auf Grund der Ähnlichkeit zwischen Kobalt- und Rhodiumverbindungen erwarten, diese Isomerie bei den Tri-äthylendiamin-rhodium-salzen wiederzufinden. Es wurde deshalb versucht, die Triäthylendiamin-rhodiumsalze, welche bis jetzt nicht bekannt sind, darzustellen. Es hat sich gezeigt, daß man sie durch Einwirkung von Äthylendiamin-monohydrat auf Natrium-rhodium-sesquichlorid, $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, gewinnen kann. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das Chlorid ist nur sehr schwierig vollständig von Chlornatrium zu befreien; besser gelingt die vollkommene Reinigung der Verbindungsreihe mit Hilfe des Jodids.

Die Tri-äthylendiamin-rhodiumsalze sind vollkommen farblos und krystallisieren in der Regel in glasglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen.

Zu den Spaltungsversuchen wurde vom Tri-äthylendiamin-rhodiumchlorid ausgegangen, und als Spaltungsmethode kam zuerst diejenige in Anwendung, die bei den Triäthylendiamin-chromsalzen zum Ziele geführt hat, nämlich die Fällungsmethode mit Natriumcampher-nitronat. Sie gibt auch bei den Rhodiumsalzen gute Resultate. Man erhält ein schwerlösliches Camphernitronat, das in der Hauptsache dasjenige von *l*-Tri-äthylendiamin-rhodium ist. In der Lauge befindet sich das leichter lösliche Salz der *d*-Reihe. Aus den Camphernitronaten lassen sich die Jodide der aktiven Rhodium-Reihen darstellen.

Als zweite Spaltungsmethode wurde die für die Triäthylendiamin-kobaltisalze ausgearbeitete verwendet; sie hat ebenfalls zu guten Ergebnissen geführt. Durch Umsatz des Triäthylendiamin-rhodiumchlorids mit einem Molekül weinsaurem Silber wurde Tri-äthylen-

¹⁾ B. 39, 1538 [1908].

diamin-rhodium-chlorid-tartrat dargestellt. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierte bei geeigneter Konzentration zunächst das *l*-Triäthylendiamin-rhodiumchloridtartrat in glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen aus; nachher schied sich das entsprechende *d*-Salz in matten, undurchsichtigen, faserigen Krystallen aus. Aus den Chloridtartraten wurden zunächst die Jodide dargestellt, die sich für die Gewinnung anderer Salze sehr gut eignen. Inbezug auf die Eigenschaften der aktiven Triäthylendiamin-rhodiumsalze ist Folgendes mitzuteilen. Die aktiven Verbindungen sind sehr beständig; ihre wäßrigen Lösungen können eingedampft werden, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet. Auch gegenüber Säuren sind die Verbindungen vollkommen beständig. Recht merkwürdig ist die Erscheinung, daß das Drehungsvermögen der Rhodium-Verbindungen demjenigen der Kobalt- und Chrom-Verbindungen entgegengesetzt ist. Es wird nämlich in einer späteren Mitteilung der Satz eingehend bewiesen werden, daß diejenigen Asymmetrie-Isomeren, welche mit derselben aktiven Säure die schwerer löslichen Salze geben, sich konfiguratativ entsprechen. Nun zeigt sich beim Vergleich der schwerlöslichen Salze der Chrom-, Kobalt- und Rhodium-Reihe, daß die Kobalt- und Chromsalze der rechtsdrehenden Reihe, die Rhodiumsalze aber der linksdrehenden angehören. Wir können dies dahin zusammenfassen, daß Rhodium einen entgegengesetzten optischen Drehungsfaktor besitzt wie Kobalt und Chrom. Die Drehungsvermögen der Triäthylendiamin-rhodiumsalze und der entsprechenden Chromsalze haben gleiche Größenordnung, und es muß direkt auffallen, wie nahe sie übereinstimmen. Über die beobachteten spez. Drehungsvermögen gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

	[Cren ₃]X ₃		[Rhen ₃]X ₃	
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
Jodid [α] _D . .	+ 60°	− 60°	− 50°	+ 48°
Rhodanat [α] _D .	+ 78°	− 80°	− 72°	+ 74°

Die Rotationsdispersion ist bei den Rhodiumsalzen klein, so daß sich Bestimmungen des Drehungsvermögens auch in weißem Licht ausführen lassen. Durch diese Untersuchung wird somit der Beweis erbracht, daß auch das Rhodium zur Bildung von spiegelbildisomeren Verbindungen befähigt ist. Gleichzeitig wird die wichtige Tatsache festgestellt, daß die spezielle Natur des Zentralatoms von ausschlaggebender Bedeutung für die Drehungsrichtung der aktiven Verbindungen ist.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Tri-äthylendiamin-rhodiumsalze,
[Rh_{en}]₃X₃.

In 45 g Äthylendiamin-monohydrat, die sich in einem Kolben (1/2 l) befinden, werden nach und nach 100 g Natrium-hexachlororhodiä, [RhCl₆]Na₃ + 12 H₂O, eingetragen. Man gibt zuerst etwa 3 g Chlorid zu und erhitzt dann auf freier Flamme unter fortwährendem Schütteln des Kolbens, bis sich das Natrium-rhodium-chlorid vollständig aufgelöst hat, was unter starkem Aufzischen erfolgt. Nun setzt man die übrige Menge des Rhodiumsalzes in kleinen Portionen und unter fortwährendem Schütteln des Kolbens hinzu; die Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, ohne daß weiter erhitzt werden muß. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer weißen, krystallinischen Masse, die man mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, absaugt und aus etwa 250 ccm Wasser umkrystallisiert. Beim Auflösen bleibt ein wenig einer gallertartigen Masse ungelöst, die man abfiltriert. Die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft und gibt kleine, schwachgelbe, würfelige Krystalle. Ausbeute 50 g. Zur Reinigung krystallisiert man die Krystalle nochmals aus heißem Wasser um, wobei sie vollkommen farblos werden. Trotz des schönen Aussehens ist das so gewonnene Chlorid nicht rein, wie aus den Analysendaten zu schließen ist.

Rhodiumbestimmung im wasserfreien Salz. 0.1531 g Sbst.: 0.0443 g Rh.
[Rh_{en}]₃Cl₃. Ber. Rh 26.44. Gef. Rh 28.93.

Ein noch einmal umkrystallisiertes Produkt ergab:

0.1275 g Sbst. (lufttrocken): 0.1342 g AgCl.

[Rh_{en}]₃Cl₃ + 2 1/2 H₂O. Ber. Cl 24.51. Gef. Cl 26.00.

(Das Chlorid enthält, wie spätere Analysen zeigen, 2 1/2 H₂O).

Analyse eines 5-mal umkrystallisierten Chlorids: 0.2700 g Sbst.: 0.0320 g H₂O (bei 120° getrocknet). — 0.1684 g Sbst.: 0.0430 g Rh. — 0.1522 g Sbst.: 0.1592 g AgCl.

[Rh_{en}]₃Cl₃ + 2 1/2 H₂O. Ber. H₂O 10.36, Rh 23.70, Cl 24.51.

Gef. » 11.85, » 25.53, » 25.83.

Diese Analysenresultate zeigen, daß auch dieses Chlorid nicht rein war. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren wurden prachtvolle, glashelle Würfel erhalten, deren Analyse aber zeigte, daß das Triäthylendiamin-rhodiumchlorid jedenfalls mit Kochsalz isomorph und durch Krystallisation von diesem nicht zu trennen ist. Die Rhodiumbestimmungen ergaben stets, trotzdem im Wasserstoffstrom reduziert und hierauf im Kohlensäurestrom geglüht wurde, zu hohe Werte. Um reines Chlorid zu erhalten, wurde deshalb zunächst das Jodid dargestellt und

dieses durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid zurückverwandelt.

Jodid, $[\text{Rhen}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

3 g Chlorid werden auf dem Wasserbade in etwa 15 ccm Wasser gelöst und zur filtrierten Lösung so viel festes Natriumjodid zugesetzt, bis sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag bildet. Ausbeute 3.5 g. Man saugt das Jodid scharf ab und krystallisiert es aus heißem Wasser um. Hierbei werden durchsichtige, rhomboedrische Krystalle erhalten.

0.1630 g Sbst. (lufttrocken): 0.0250 g Rh. — 0.1490 g Sbst.: 0.0226 g Rh.
 $[\text{Rhen}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 15.30. Gef. Rh 15.33, 15.17.

Ein noch einmal aus wäßriger Lösung umgefälltes Präparat von Jodid ergab folgende Analysenresultate:

0.1154 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1204 g JAg. — 0.2374 g Sbst.:
 0.0370 g Rh. — 0.3928 g Sbst.: 0.0045 g H_2O bei 130° .
 $[\text{Rhen}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. J 56.61, Rh 15.30, H_2O 1.33.
 Gef. » 56.37, » 15.58, » 1.14.

Tri-äthylendiamin-rhodiumchlorid aus Jodid,
 $[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Je 20 g Jodid wurden in etwa 150 ccm warmem Wasser aufgelöst; die filtrierte Lösung wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und dann vom Jodsilber abfiltriert. Die klare Lösung, zur Krystallisation eingedampft, lieferte schöne, durchsichtige, würfelförmige Krystalle oder auch kleinere, glänzende Nadelchen. Ausbeute 11 g.

Analyse eines während 3 Tagen im Exsiccator über Chlorcalcium getrockneten Präparats. 0.1277 g Sbst.: 0.1312 g AgCl. — 0.1708 g Sbst.: 0.0420 g Rh.
 $[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cl 25.01, Rh 24.20.
 Gef. » 25.38, » 24.59.

0.5136 g Sbst. (lufttrocken): 0.0564 g H_2O bei 120° . — 0.1415 g Sbst.:
 0.1405 g AgCl.

$[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cl 24.51, H_2O 10.36.
 Gef. » 20.54, » 10.97.

2. Spaltung der Tri-äthylendiamin-rhodium-Reihe mit Hilfe
 des Campher-nitronats.

5 g Triäthylendiamin-rhodiumchlorid werden in 20 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer filtrierten Lösung von 4 g Natrium-camphernitronat versetzt. Das schwerlösliche Camphernitronat

scheidet sich nach kurzer Zeit ab; es wird scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Dieses Nitrocamphersulfonat dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *l*-Salze; aus der Mutterlauge gewinnt man die *d*-Salze.

Umwandlung des Campher-nitronats in *l*-Jodid.

0.5 g Camphernitronat werden mit etwa 3 ccm Wasser zu einem flüssigen Brei angerührt und mit nicht zu viel festem Natriumjodid verrieben. Die Menge des Jodnatriums darf nicht zu groß sein, weil sonst Natrium-camphernitronat ausgesalzen wird, welches auch durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther nicht vollständig entfernt werden kann. Den entstandenen Brei versetzt man nun mit etwas Wasser, saugt ihn scharf ab und wäscht ihn gut mit heißem Alkohol und dann mit Äther aus. Das gewonnene Produkt wird hierauf zweimal mit etwas Wasser und Jodnatrium verrieben und abgesaugt. Das entstandene Salz ist rein weiß und stellt ein feines, krystallinisches Pulver dar, welches mit heißem Alkohol gewaschen wird. Es ist optisch aktiv und zwar linksdrehend, wie sich aus folgender Bestimmung ergibt.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 19^\circ$.

$$\alpha_D = -0.30^\circ, [\alpha]_D = -30^\circ, [M] = -201.9^\circ.$$

$$\alpha_C = -0.26^\circ, [\alpha]_C = -26^\circ, [M] = -174.9^\circ$$

Aus der jodnatriumhaltigen Lösung, welche beim Verreiben des Gemenges von $[\text{Rhen}_3]\text{J}_3$ und Natrium-camphernitronat mit Wasser und Jodnatrium erhalten worden war, schieden sich nach einiger Zeit kleine Mengen eines weißen Salzes aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie waren stärker aktiv als das obige Salz.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 19^\circ$.

$$\alpha_D = -0.40^\circ, [\alpha]_D = -40^\circ, [M] = -269.2^\circ.$$

Diese Beobachtung ergab, daß das aktive Salz leichter löslich ist, als das racemische und daß dem oben erhaltenen Salz vom Drehwert $\alpha_D = -0.30^\circ$ noch racemisches beigemischt sein mußte. Dieses Salz wurde deshalb in wenig Wasser aufgelöst mit etwas festem Jodnatrium versetzt, wodurch eine kleine Menge eines weißen Salzes ausgeschieden wurde, welches sich als inaktiv erwies.

Die Lauge dieses Salzes wurde zur Krystallisation eingedampft, sie ergab weiße Nadeln, die sich als stärker aktiv als das ursprüngliche Salz erwiesen.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 19^\circ$.

$$\alpha_D = -0.24^\circ, [\alpha]_D = -48^\circ, [M] = -323^\circ.$$

Wie spätere Bestimmungen gezeigt haben, bestand dieses Salz aus reinem *l*-Triäthylendiamin-rhodiumjodid. Beim Eindampfen der Lösung des Salzes auf dem Wasserbad hatte somit keine Racemisierung stattgefunden.

Darstellung des *d*-Tri-äthylendiamin-rhodiumjodids
aus der Lauge vom Campher-nitronat.

Die ursprüngliche Lauge von der Darstellung des *l*-Triäthylendiamin-rhodium-camphernitronats wurde mit festem Jodnatrium versetzt, wodurch das Jodid als weißes Krystallpulver ausgeschieden wurde. Es wurde in warmem Wasser gelöst und mit Jodnatrium umgefällt; so wurde es in Form schöner, glänzender Blättchen erhalten. Dieses Salz erwies sich als schwach rechtsdrehend.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 19^\circ$.

$$\alpha_D = +0.08^\circ.$$

Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser schied sich zuerst inaktives Jodid aus. Die ursprüngliche, jodnatriumhaltige Mutterlauge, aus der das soeben erwähnte Jodid ausgeschieden worden war, wurde nun auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft und mit siedendem Alkohol ausgezogen, um das Natrium-camphernitronat zu entfernen. Der Rückstand wurde in wenig warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit festem Jodnatrium versetzt. Es schied sich ein weißes, krystallinisches Jodid aus, welches abgesaugt und gut mit heißem Alkohol und Äther gewaschen wurde und sich als reines *d*-Jodid erwies.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 18^\circ$.

$$\alpha_D = +0.48^\circ, [\alpha]_D = +48^\circ, [M] = +323^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.40^\circ, [\alpha]_C = -40^\circ, [M] = +269.2^\circ.$$

3. Spaltung der Tri-äthylendiamin-rhodium-Reihe
als Chlorid-tartrat.

37 g Triäthylendiamin-rhodiumchlorid werden in etwa 150 ccm warmem Wasser aufgelöst, die Lösung filtriert, mit der 1 Mol. entsprechenden Menge *d*-weinsaurem Silber versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde lang in einem Erlenmeyer-Kolben tüchtig durchgeschüttelt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann vom Chlorsilber abfiltriert. Die so gewonnene klare Lösung des Chloridtartrats wird bis zur Hälfte auf dem Wasserbad eingedampft und dann mit einigen Kryställchen von l -[Rh en₃] $\overset{\text{Cl}}{d}$ C₄H₄O₆ (von einer früheren Spaltung herrührend) geimpft. Nach etwa einstündigem Stehen hat sich das Chloridtartrat

in durchsichtigen, schön ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen ausgeschieden. Es wird abgesaugt und die Mutterlauge weiter eingedampft; sie scheidet ein weißes, amorphes Salz in kugeligen Krusten aus.

Das in Würfeln krystallisierte Salz ist $l\text{-}[\text{Rh en}_3] \overset{\text{Cl}}{d} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$,

das in Krusten ausgeschiedene: $d\text{-}[\text{Rh en}_3] \overset{\text{Cl}}{d} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Zur Reinigung krystallisiert man die beiden Chloridtartrate einige Male aus heißem Wasser um.

0.2860 g Sbst.: 0.0456 g H_2O bei 130° . — 0.1358 g Sbst.: 0.0344 g AgCl.
— 0.1806 g Sbst.: 0.0336 g Rh.

$l\text{-}[\text{Rh en}_3] \overset{\text{Cl}}{d} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 16.17, Cl 6.37, Rh 18.49.
Gef. » 15.94, » 6.26, » 18.60.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 22° .

$$\alpha_D = -0.25^\circ, [\alpha]_D = -50^\circ, [M] = -278.25^\circ.$$

Darstellung der l -Salze.

l -Jodid, $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Das bei der Spaltung erhaltene, gut krystallisierte Chloridtartrat wird auf folgende Weise in das Jodid, das zur Darstellung der Salze der l -Reihe gedient hat, übergeführt. Man löst das Chloridtartrat in warmem Wasser auf, filtriert die Lösung und versetzt sie mit Natriumjodid. Das ausgeschiedene, krystallinische Pulver wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und dabei in schönen, glänzenden Würfelchen erhalten, die, an der Luft getrocknet, matt werden.

0.1192 g Sbst.: 0.0182 g Rh. — 0.1356 g Sbst.: 0.1424 g AgJ.

$[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 15.30, J 56.61.
Gef. » 15.27, » 56.75.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 17° .

$$\alpha_D = -0.25^\circ, [\alpha]_D = -50^\circ, [M] = -336.5^\circ.$$

l -Chlorid, $l\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

3 g l -Jodid werden in einem Kölbchen in etwa 30 cem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber versetzt und damit kräftig durchgeschüttelt, dann auf dem Wasserbade erwärmt, vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält schöne, lange, weiße Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft verwittern.

0.1700 g Sbst.: 0.0402 g Rh.

$[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 23.70. Gef. Rh 23.64.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 21^\circ$.

$$\alpha_D = -0.40^\circ, [\alpha]_D = -80^\circ, [M] = -347.6^\circ.$$

l-Rhodanat, $[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$.

2 g *l*-Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst und mit Rhodankalium versetzt. Das Rhodanat, welches als krystallinischer Niederschlag ausfällt, wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es entstehen kleine, würfelige Krystalle. Eine Rhodiumbestimmung zeigte jedoch, daß das erhaltene Salz nicht rein war, denn beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelten sich Joddämpfe, und es wurde zu wenig Rhodium gefunden.

0.1418 g Sbst.: 0.0284 g Rh.

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$. Ber. Rh 22.53. Gef. Rh 20.02.

Das Salz wurde deshalb in Wasser gelöst, noch einmal mit Rhodankalium gefällt und das ausgeschiedene Produkt aus warmem Wasser umkrystallisiert. Neben kleinen, würfeligen Krystallen wurden schöne, große, matte, lanzettförmige Krystalle erhalten. Die letzteren ergaben bei der Analyse:

0.1310 g Sbst.: 0.0292 g Rh. — 0.1020 g Sbst.: 0.1544 g BaSO_4 .

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$. Ber. Rh 22.53, S 21.00.

Gef. » 22.59, » 20.77.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 21^\circ$.

$$\alpha_D = -0.36^\circ, [\alpha]_D = -72^\circ, [M] = -329^\circ.$$

Darstellung der *d*-Salze.

Das bei der Spaltung entstehende, leichter lösliche, matte, krustenförmig sich ausscheidende Chloridtartrat kann kaum vollständig rein erhalten werden. Auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren kann es nicht in anderer Form erhalten werden.

0.2527 g Sbst.: 0.0328 g H_2O bei 120° .

$d\text{-}[\text{Rh en}_3]_{\text{d}}^{\text{Cl}}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 13.37. Gef. H_2O 12.97.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T\ 22^\circ$.

$$\alpha_D = +0.22^\circ, [\alpha]_D = +44^\circ, [M] = +244.86^\circ.$$

d-Jodid, $d\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte in derselben Weise aus dem amorphen Chloridtartrat, wie diejenige des *l*-Jodids aus dem krystallisierten Chloridtartrat; nur wurde bei der fraktionierten Fällung mit Natriumjodid eine ziemlich große Menge vollständig inaktiven Jodids erhalten. Bei den weiteren Fällungen (im ganzen fünf), zeigte die dritte Fällung in $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = 0.10^\circ$; die vierte und fünfte Fällung gaben ein Jodid, das einen Drehwert zeigte, welcher mit demjenigen der

entsprechenden *l*-Form übereinstimmte und war somit rein. Aus Wasser wurden kleine Würfelchen erhalten, die an der Luft verwitterten.

0.1021 g Sbst.: 0.1073 g AgJ.

$[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. J 56.61. Gef. J 56.75.

Rhodiumbestimmung im entwässerten, bei 120° getrockneten Produkt.

0.2262 g Sbst.: 0.0352 g Rh.

$[\text{Rh en}_3]\text{J}_3$. Ber. Rh 15.51. Gef. Rh 15.55.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 17°.

$$\alpha_D = +0.24^\circ, [\alpha]_D = +48^\circ, [M] = +323^\circ.$$

d-Chlorid, $d\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Das *d*-Chlorid wurde aus dem entsprechenden Jodid in gleicher Weise gewonnen wie das *l*-Chlorid. Es wird in schönen, langen, weißen Nadeln erhalten. Etwa beigemengtes, würfelförmig krystallisiertes, inaktives Chlorid kann durch Krystallisation getrennt werden.

0.1208 g Sbst.: 0.1194 g AgCl.

$[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cl 24.51. Gef. 24.43.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 21°.

$$\alpha_D = +0.39^\circ, [\alpha]_D = +78^\circ, [M] = +338.9^\circ.$$

d-Rhodanat, $d\text{-}[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$.

Das *d*-Rhodanat ist in gleicher Weise dargestellt worden, wie das *l*-Rhodanat. Es wird in großen, undurchsichtigen, lanzettförmigen Krystallen erhalten, die in warmem Wasser gut löslich sind.

0.1018 g Sbst.: 0.1568 g BaSO_4 .

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$. Ber. S 21.00. Gef. S 21.13.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, T 20°.

$$\alpha_D = +0.37^\circ, [\alpha]_D = +74^\circ, [M] = +338^\circ.$$

Frl. Dr. H. Kuh, die mich bei vorliegender Untersuchung in bester Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1912.

155. A. Göschke und J. Tambor: Zur Kenntniss des Phloroglucins.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Während das Resacetophenon, Chinacetophenon und Gallacetophenon heute leicht zugängliche Oxyketone sind, hat sich das Acetophloroglucin¹⁾ bisher der Synthese entzogen, und doch beansprucht gerade das 2.4.6-Trioxo-acetophenon ein hohes Interesse, denn seinem Kohlenstoffskelett begegnen wir in zahlreichen Flavon- und Flavonolfarbstoffen, z. B. im Chrysin, Apigenin, Luteolin, Quercetin und Morin; außerdem isolierten F. W. Semmler und E. Schoßberger²⁾ den Phloracetophenon-dimethyläther aus dem ätherischen Öl von *Xanthoxylum aubertia* und *Xanthoxylum alatum*.

Für das Cyanomaclurin³⁾, den Farbstoff von *Actocarpus integrifolia*, kommen heute 3 Strukturformeln in Betracht, und nach der einfachsten erscheint es als ein 2'.4'.6'.2.4-Pentaoxy-chalkon, d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Acetophloroglucins mit dem Resorcylaldehyd. Aber die Tatsache, daß das Cyanomaclurin ein farbloses, krystallinisches Pulver ist, stimmt nach unseren Erfahrungen mit der Formel eines Pentaoxy-chalkons nicht überein. Alle von uns bisher dargestellten Polyoxy-chalkone sind farbige Körper, das Butein⁴⁾ z. B. bildet orangerote Nadeln.

Um die Richtigkeit dieser Cyanomaclurin-Formel zu prüfen, versuchten wir, nach der Methode von Nencki⁵⁾ das Acetophloroglucin zu gewinnen, und bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes erhielten wir in der Tat in guter Ausbeute 2 Körper. Leider war keiner von beiden das gesuchte Acetophloroglucin, sondern sie erwiesen sich als das von G. Heller dargestellte Triaceto- und Diaceto-triketo-hexamethylen.

Die Identität unserer beiden Verbindungen mit den erwähnten Triketo-hexamethylen-Derivaten wurde von Hrn. Heller auf unsere Bitte hin außer Zweifel gestellt, und wir danken für diese Freundlichkeit verbindlichst auch an dieser Stelle.

Triaceto-triketo-hexamethylen⁶⁾.

Überschichtet man in einem Kolben 2.4 g wasserfreies, sublimiertes Eisenchlorid mit 10 ccm Essigester und 4 g Acetylchlorid und gibt

¹⁾ B. 34, 1798 [1901].

²⁾ B. 44, 2890 [1911].

³⁾ Rupe, Chemie d. nat. Farbstoffe, II. Teil, S. 94.

⁴⁾ B. 44, 3503 [1911]. ⁵⁾ B. 32, 2417 [1899]. ⁶⁾ B. 42, 2738 [1909].

in kleinen Anteilen 1 g in 20 ccm Essigester gelöstes Phloroglucin hinzu, so tritt sofort eine lebhafte Salzsäuregas-Entwicklung ein. Das Eisensalz verschwindet, und man erhält eine hellbraune Lösung. Man verdampft ungefähr die Hälfte des Essigesters, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und schüttelt kräftig um. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in Klumpen ab, die wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser verrieben werden.

Die Verbindung ist in Methyl- oder Äthylalkohol schwer löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in weißen Nadeln vom Schmp. 156° ab. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

0.1591 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.18, » 4.83.

Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen ein zweiter Körper, das Diaceto-triketo-hexamethylen, isolieren.

as-Methyl-phenyl-hydrazon des Triaceto-triketo-hexamethylens.

1.7 g (1 Mol.) Triaceto-triketo-hexamethylen wurden in Alkohol gelöst und mit 1.55 g (1 Mol.) *as*-Methyl-phenyl-hydrazin versetzt. Die alkoholische Lösung wurde 4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt; beim längeren Stehen der Lösung im Eisschrank schieden sich dann gelbe Nadelchen aus, die, aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert, bei 165° schmelzen. Die gelben, mikroskopisch kleinen Prismen lösen sich in verdünnter Natronlauge nur spurenweise auf, hingegen leicht in Natriumalkoholat. Ihre schwefelsaure Lösung ist violettrot.

0.1418 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 720 mm).

C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.29. Gef. N 10.63.

Diaceto-triketo-hexamethylen¹⁾

wurde in derselben Weise wie der Triacetokörper dargestellt. Nur die anzuwendenden Mengenverhältnisse, die in beiden Fällen empirisch gefunden wurden, sind verschieden.

Die Diaceto-triketo-Verbindung bildet sich aus 1 g Phloroglucin + 10 ccm Essigester, 1.2 g Eisenchlorid, 5 ccm Essigester, 3 g Acetylchlorid.

Das rötlichbraune Kondensationsprodukt läßt man einige Zeit mit 50 ccm Alkohol stehen, um allfällig nebenbei gebildetes Triacetoderivat, das in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, zu entfernen. Das in Alkohol leicht lösliche Diaceto-triketo-hexamethylen scheidet man durch Zusatz von viel Wasser aus der alkoholischen Lösung ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus 20-prozentiger Essigsäure. Man erhält sehr schwach gelblich gefärbte Blätt-

¹⁾ B. 45, 422 [1912].

chen, die bei 170° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten; die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blutrot gefärbt.

0.2019 g lufttrockne Sbst.: 0.3883 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 52.63, H 5.25.

Gef. » 52.45, » 5.17.

0.3844 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet, 0.0304 g H_2O .

Ber. H_2O 7.90. Gef. H_2O 7.91.

0.1811 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.0820 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57.14, H 4.80.

Gef. » 57.22, » 5.06.

Als wir unter den geschilderten Bedingungen auf Salicylsäure Acetylchlorid einwirken ließen, erhielten wir nicht die Acetosalicylsäure¹⁾, sondern einen neuen, schön krystallisierenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht.

Diesen Körper, sowie die Einwirkung anderer Säurechloride auf Phloroglucin und aromatische Oxyssäuren werden wir näher studieren.

Bern, Universitätslaboratorium.

156. A. Pistermann und J. Tambor: Synthese des *o*-Oxy-flavons²⁾ (2'-Oxy-flavons).

(Eingegangen am 15. April 1912.)

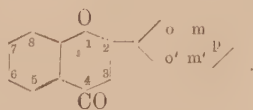
Vom Flavon leiten sich 8 Monooxyderivate ab, und 6 von diesen wurden von Kostanecki und seinen Schülern dargestellt; es sind dies die folgenden:

3-Oxyflavon (Flavonol); Kostanecki und Szabranski, B. 37, 2880 [1904].

5-Oxy-7-methyl-flavon (1-Oxy-3-methyl-flavon); Ludwinowsky und Tambor, B. 39, 4037 [1906].

¹⁾ B. 30, 1776 [1897].

²⁾ In dieser Arbeit werden die Derivate des Pheno- γ -pyrons nach dem seit einigen Jahren in den »Berichte«-Registern (vgl. B. 43, 3765 [1910]) benutzten Schema beziffert:



Zur leichteren Orientierung ist in Klammern die alte von Kostanecki gebrauchte Bezifferung beigelegt.

6-Oxyflavon (2-Oxyflavon); Kostanecki, Levi und Tambor, B. **32**, 326 [1899].

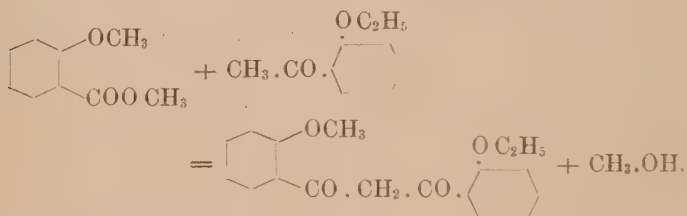
7-Oxyflavon (3-Oxyflavon); Emilewicz und Kostanecki, B. **31**, 696 [1898].

m-Oxyflavon (3'-Oxyflavon); Kostanecki und Tambor, B. **31**, 1691 [1901].

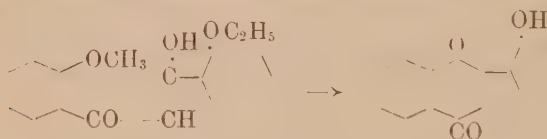
p-Oxyflavon (4'-Oxyflavon); Großmann und Kostanecki, B. **33**, 2515 [1900].

Wir ergänzen diese Liste, indem wir heute über den Aufbau des *o*-Oxy-flavons (2'-Oxy-flavon) berichten. Die Vorarbeiten für die Synthese des 8-Oxy-flavons (4-Oxy-flavon) sind bereits im Gange, es muß zuerst ein Baustein, das *o*-Aceto-brenzcatechin, zugänglich gemacht werden.

Für den Aufbau des *o*-Oxy-flavons benutzten wir das *o*-Äthoxy-acetophenon und den Methyl-salicylsäure-methylester. Wir haben die Komponenten zu einem β -Diketon gepaart:



Das erhaltene 2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon ging beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschließung und vollständiger Entalkylierung in das *o*-Oxy-flavon über:



2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon.

2 g *o*-Äthoxy-acetophenon (1 Mol.), 8 g (4 Mol.) Methylsalicylsäure-methylester und 0.6 g (2 Atome) granuliertes Natrium werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorecalciumrohr im Ölbad vorsichtig etwa 1 Stunde auf 130° erhitzt. Die entstandene dicke, braune Masse haben wir zur Isolierung des β -Diketons nach der von Kostanecki und Tambor für die Gewinnung des *o*-Äthoxy-benzoyl-acetophenons¹⁾ gegebenen Vorschrift verarbeitet. Weil das ölige β -Diketon nicht kristallisiert erhalten werden konnte, so haben wir direkt das

¹⁾ B. **33**, 333 [1900].

rohe 2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon 4 Stunden mit Jodwasserstoffsäure-(1.9) gekocht und das

o-Oxy-flavon

erhalten. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 238.5°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber, in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf.

0.1545 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.60, H 4.20.

Gef. » 75.83, » 4.24.

o-Acetoxy-flavon. Aus sehr verdünntem Alkohol hellgelbe Nadelchen. Schmp. 90°.

0.1260 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₄. Ber. C 72.90, H 4.30.

Gef. » 72.58, » 4.50.

Durch Erhitzen des *o*-Oxyflavons mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali entsteht das

o-Methoxy-flavon, das aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 105° erhalten wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0.1410 g Sbst.: 0.3918 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.20, H 4.70.

Gef. » 75.79, » 4.80.

Das heute leicht zugängliche *o*-Äthoxy-acetophenon haben wir ferner mit Essigester und Propionsäureäthylester gepaart, um die entsprechenden Chromonderivate zu erhalten. Das

2-Äthoxy-acetyl-acetophenon

wurde in der von Kostanecki und Tambor bei der Darstellung des *o*-Äthoxy-benzoyl-acetophenons¹⁾ angegebenen Weise gewonnen.

Das rohe β -Diketon ist ein Öl, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 56--57° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotbraun gefärbt.

0.1642 g Sbst.: 0.4217 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.90, H 6.79.

Gef. » 70.04, » 7.00.

Durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.96) wird das 2-Äthoxy-acetylacetophenon in das von Bloch und Kostanecki²⁾ beschriebene 2-Methyl-chromon (β -Methyl-chromon) übergeführt. Weiße Nadeln vom Schmp. 73°.

¹⁾ B. 33, 333 [1900]. ²⁾ B. 33, 1999 [1900].

0.1138 g Sbst.: 0.3130 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.02, » 5.11.

o-Äthoxy-propionyl-acetophenon,

C₆H₄(OC₂H₅).CO.CH₂.CO.C₂H₅.

Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 46°. Durch Ferrichlorid wird die alkoholische Lösung tief rot gefärbt.

0.1554 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.100 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.90, H 7.27.

Gef. » 70.87, » 7.20.

Die Überführung des β -Diketons in das 2-Äthyl-chromon (β -Äthylchromon) gelang uns nicht, wir erhielten nicht krystallisierbare Produkte.

Bern, Universitätslaboratorium.

157. Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth: Über Gallocarbonsäure.

(Eingegangen am 10. April 1912.)

Zu gewissen synthetischen Versuchen bedurften wir einer mehrfach hydroxylierten Orthophthalsäure. Wir wandten uns daher der von C. Sennhofer und C. Brunner¹⁾ aufgefundenen Gallocarbonsäure zu.

Die von diesen Forschern zur Darstellung der Säure angewandte Methode: Erhitzen von Pyrogallol oder Gallussäure mit Ammoniumcarbonat in wäßriger Lösung auf 130°, liefert aber nur äußerst geringe Ausbeuten. Eine weitere Darstellungsmethode, auf welche C. Brunner an anderem Orte²⁾ hinweist: Erhitzen von Gallussäure und Ammoniumcarbonat in Glycerin auf 170° unter Zuleiten von Kohlensäure, ergibt nach Feist³⁾ Ausbeuten bis zu 70%, die wir aber nicht erreichen konnten.

Zu einer Ausbeute von 95—98 % der Theorie gelangt man nun, wie sich gezeigt hat, auf folgendem sehr einfachen Wege.

5 g krystallisierte Gallussäure (nicht entwässert) und 15 g Kaliumbicarbonat (oder auch Natriumbicarbonat), gepulvert

¹⁾ M. 1880, 468.

²⁾ A. 351, 324 [1907].

³⁾ Ar. 245, 618 [1907].

und durch Schütteln innig gemischt¹⁾, werden im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 150—160° erwärmt. Das äußerlich wenig veränderte Reaktionsgemisch, welches die Säure in Form eines schwer löslichen Kaliumsalzes enthält, wird in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, worauf sich die Säure beim Erkalten in langen, feinen, verfilzten, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man sie in analysenreinem Zustand. Durch ihre zahlreichen charakteristischen Reaktionen, sowie durch ihr Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr — sie schmilzt nach einigem Sintern bei 140—150° sehr unscharf unter Zersetzung bei etwa 283° —, ihre Zusammensetzung und die Zusammensetzung ihres Kaliumsalzes erweist sie sich als identisch mit der Säure von Sennhofer und Brunner.

0.1725 g Sbst. (getr. bei 105°): 0.2826 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

C₈H₆O₇. Ber. C 44.86, H 2.80.

Gef. » 44.68, » 3.22.

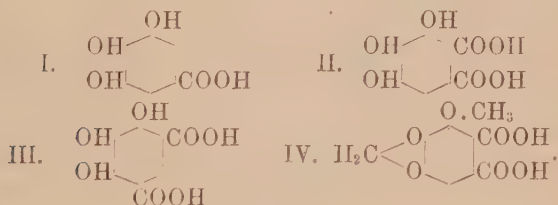
Das erwähnte, im Rohr gebildete Kaliumsalz geht durch Umkrystallisieren aus Wasser in das von Sennhofer und Brunner beschriebene, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierende Salz über.

0.8170 g Sbst., 0.0920 g Gew.-Abnahme bei 105°.

C₈H₄O₇K₂ + H₂O. Ber. H₂O 11.04. Gef. H₂O 11.26.

0.1170 g Sbst. (getr. bei 105°): 0.0685 g K₂SO₄.

C₈H₄O₇K₂. Ber. K 26.96. Gef. K 26.30.



Sennhofer und Brunner fassen die Säure als 3.4.5-Phentriol-dimethylsäure-1.2, also als eine dreifach hydroxylierte *o*-Phthalsäure (Formel II) auf, was auf Grund ihrer Entstehung aus der Gallussäure zunächst auch berechtigt erscheint, wenn man für diese Säure die gebräuchliche Formel (I) annimmt. Die absolute Unmöglichkeit aber, ein inneres Anhydrid der Säure zu erhalten, hat uns zu der Ansicht geführt, daß nicht eine Trioxy-*ortho*- (Formel II), sondern eine Trioxy-*iso*-phthalsäure (Formel III) vorliegt.

¹⁾ Diese Art des Mischens, sowie der große Überschuß an Bicarbonat hat den Zweck, ein stärkeres Zusammenbacken des Reaktionsgemisches zu verhindern.

Auch Feist¹⁾, welcher unter den Abbauprodukten eines berberin-ähnlichen Bestandtheiles der Columbawurzel eine Trioxyphthalsäure resp. deren Trimethyläther fand und zum Vergleich die Gallocarbonsäure nach Brunner und Sennhofer darstellte, fand Unterschiede sowohl im Schmelzpunkt wie in der Krystallform der Trimethyläther der beiden Säuren, so daß er die Frage einer etwaigen Identität offen lassen mußte. Die Feistsche Säure ist ihrer Provenienz nach nun zweifellos eine dreifach hydroxylierte *o*-Phthalsäure, und kann die gefundene Differenz als für unsere Ansicht sprechend herangezogen werden, vorausgesetzt, daß man auch in der Feistschen Säure die Hydroxyle als benachbart annimmt (Formel II).

Eine weitere, der vorliegenden Säure nahestehende Substanz ist die von Roser²⁾ aufgefundene Kotarnsäure (Methyl-methylen-trioxy-*o*-phthalsäure) (Formel IV). Auch diese Säure ist ihrer Herkunft nach unzweifelhaft eine substituierte *o*-Phthalsäure. Leider hat Roser die freie Säure nicht dargestellt, sondern die Substanz direkt zur Gallussäure abgebaut. Immerhin wird erwähnt, daß die Kotarnsäure mit Leichtigkeit ein inneres Anhydrid bildet.

Versuche, die Säure mittels Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu anhydrisieren, führten, der erwähnten Ansicht entsprechend, lediglich zu Acetaten resp. unter Abspaltung beider Carboxylgruppen zu Pyrogalloltriacetat. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Säure sich nur sehr schwer acetylieren läßt, und daß eine vollständige Acetylierung überhaupt nicht gelingt.

Einen ähnlichen Widerstand setzt die Säure nach den Beobachtungen von Sennhofer und Brunner, sowie auch von Feist der Methylierung entgegen. Letzterem gelang die vollständige Methylierung schließlich — nachdem sich so ziemlich alle gebräuchlichen Methylierungsmittel als unzulänglich erwiesen hatten — mittels Nitromethan, während die ersteren überhaupt nicht zum Ziele kamen³⁾.

Acetate der Gallocarbonsäure.

I. 2 g Gallocarbonsäure, 20 ccm Acetylchlorid und 10 ccm Phosphorylchlorid wurden am Rückflußkühler bis zur Lösung und dann weiter bis zur beginnenden Braunfärbung gekocht (etwa $\frac{3}{4}$ Stunden). Das in eine Schale gegossene Reaktionsprodukt, welches nach mehrstündigem Stehen krystallinisch erstarrte, wurde auf Ton getrocknet und aus Eisessig (Anal. I) umkrystallisiert, oder mit etwas kaltem

¹⁾ l. c.

²⁾ A. 254, 345.

³⁾ Vielleicht läßt sich zur Erklärung dieser Verhältnisse, sowie auch der auffallend starken Färbung der Ca- und Ba-Salze der Gallocarbonsäure die Möglichkeit einer Keto- oder Diketo-Form der Säure heranziehen.

Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äther mit Ligroin (Anal. II) gefällt. Man erhält so im ersten Fall kleine Krystalltäfelchen, im zweiten ein schneeweißes, etwas hygroskopisches Krystallpulver. In beiden Fällen deutet die Analyse auf ein Monoacetat, welches $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure enthält, das beim Trocknen bei 105° noch nicht abgegeben wird.

0.1723 g Sbst.: 0.2912 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.1708 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0505 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$. Ber. C 46.15, H 3.50.
Gef. » I. 46.09, II. 46.05, » 3.79, 3.29.

Um die Substanz frei von Krystalllessigsäure darzustellen, wurde sie in kalter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und so in Form mikroskopischer Prismen erhalten. Diese enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 105° abgeben.

0.1838 g Sbst.: 0.3112 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.3310 g Sbst.: 0.0215 g Gew.-Abnahme.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. Ber. C 46.89, H 3.13.

Gef. » 46.42, » 3.29.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.57. Gef. H_2O 6.50.

II. 2 g Gallocarbonsäure, 2 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler bis zur beginnenden Dunkelfärbung (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht, über Nacht in offener Schale stehen gelassen, mit Salzsäure, zwecks Zersetzung des gebildeten Kaliumsalzes, behandelt und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und ergab so kleine Krystalltäfelchen. Auch diese enthalten, bei 105° getrocknet, noch $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure. Die Analysenzahlen deuten auf ein Diacetat hin.

0.1714 g Sbst.: 0.2975 g CO_2 , 0.0547 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$. Ber. C 47.59, H 3.66.

Gef. » 47.34, » 3.58.

III. Zu der gleichen Substanz gelangt man durch 8-stündiges Kochen von 2 g Gallocarbonsäure und 20 ccm Essigsäureanhydrid.

0.1871 g Sbst.: 0.3246 g CO_2 , 0.0587 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$. Ber. C 47.59, H 3.66.

Gef. » 47.32, » 3.52.

Löst man nun auch diese Substanz in Soda und fällt mit Salzsäure, so erhält man feine Nadelchen, deren Analyse aber nicht, wie erwartet, auf ein Diacetat, sondern ebenfalls auf ein Monoacetat hindeuten.

0.1333 g Sbst.: 0.2283 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. Ber. C 46.88, H 3.13.

Gef. » 46.71, » 3.31.

Im Capillarrohr erhitzt, erleiden diese Acetate, wie die Säure selbst, bei etwa 150° eine Veränderung, um sich dann erst weit über 300° vollständig zu zersetzen.

Pyrogallol-triacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_6\text{H}_3$. 1 g Gallocarbon-säure, 1 g Kaliumacetat (frisch geschmolzen) und 1 cem Essigsäure-anhydrid wurden im Schwefelsäurebad auf 150—160° erhitzt. Es tritt Gasentwicklung ein, die nach etwa 1 Stunde aufhört. Die Schmelze wurde mit etwas salzsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigen in Übereinstimmung mit dem bekannten Pyrogallol-triacetat den Schmp. 164°.

0.1756 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.51, » 5.24.

Berlin, Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

158. J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch: Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1912.)

Phenoxy-butylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}:\text{CH}_2$, welches aus dem δ -Phenoxy-butyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{I}$, über das quartäre Ammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{I}$, und Hydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, erhalten werden kann¹⁾, läßt sich, wie wir kürzlich gezeigt haben²⁾, in 1.3.4-Tribrom-butan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, umwandeln, und dieses liefert mit Magnesium in trockenem Äther unter Verlust der benachbarten Bromatome die für weitere Synthesen verwertbare ungesättigte Magnesiumbromverbindung, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_2\text{CH}:\text{CH}_2$, ganz ähnlich wie das früher beschriebene, aus α -Pipicolin dargestellte 1.4.5-Tribrom-hexan³⁾, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHBrCHBrCH}_3$, mit Magnesium in $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, übergeht.

Daß auch die mannigfachen Homologen des Phenoxybutylens eine ganz entsprechende Umwandlung in Magnesiumderivate ungesättigter Bromide zulassen würden, hielten wir von vornherein für recht sicher, und wir haben uns daher zunächst der Frage zuge-

¹⁾ J. v. Braun, A. **382**, 1. [1911]. ²⁾ B. **44**, 3669 [1911].

³⁾ J. v. Braun und W. Sobecki, B. **44**, 1039 [1911].

wandt, wie man wohl die Gruppe unter ihnen, die der Formel $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_x \cdot CH:CH_2$ (worin x größer als 2 ist) entspricht, bequem zugänglich machen kann. Der in der Butanreihe eingeschlagene Weg führt nämlich bloß noch in der Pentanreihe unschwer zum Ziel, nämlich zum Phenoxyamylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:CH_2$ ¹⁾, und zwar dank dem Umstand, daß das ϵ -Phenoxy-amyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, durch die Braunsche Piperidin-Aufspaltung zu einem auch in größerer Menge relativ leicht faßbaren Körper geworden ist. Schon der Aufstieg zum Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot J$, aus welchem Phenoxy-hexylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH_2$, zu erhalten sein sollte, ist indessen ein etwas mühsamer²⁾, und noch mehr wachsen natürlich die Schwierigkeiten, wenn man in die noch höheren Reihen einzudringen versucht³⁾; dazu kommt noch, daß von dem Punkt ab, wo die Kette X in einer Ammoniumbase $X \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ mehr wie sechs an einander gereichte Kohlenstoffatome enthält, der Zerfall der Base kein reines Olefin mehr aus X entstehen läßt, sondern zugleich den entsprechenden, schwer zu entfernenden Alkohol $X \cdot OH$ liefert³⁾.

Einen Weg nun, der die sich hier in unangenehmer Weise häufenden Schwierigkeiten zu überwinden gestattet, fanden wir auf Grund zweier Beobachtungen: erstens, daß phenoxylierte Jodide, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_x \cdot J$, sobald das Jod aus der Nachbarschaft des Phenolrestes wegrückt, die Reaktionsfähigkeit der gewöhnlichen Alkyljodide gegen Magnesium zeigen (Abschnitt I) und zweitens, daß die von Tiffeneau⁴⁾ beobachtete leichte Umsetzung von Magnesiumbrombenzol, $C_6H_5 \cdot MgBr$, und Allylbromid, C_3H_5Br , zu Allylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_3H_5$, auf alle Arten von Magnesiumhalogen-alkylaten, also auch auf die mit Jodäthern entstehenden Verbindungen, anwendbar ist (Abschnitt II): so konnten wir vom Phenoxy-amyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, mit Magnesium und Trioxymethylen leichter, als dies bisher möglich war, zum Phenoxy-hexylalkohol, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot OH$, und Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot J$, aufrücken und waren ferner mit Leichtigkeit imstande, aus Phenoxy-butyljodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot J$, Magnesium und Allylbromid das Phenoxy-heptylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH_2$, und aus Phenoxy-amyljodid in analoger Weise das Phenoxy-octylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot CH:CH_2$ aufzubauen. Auch die Darstellung der dem Tribrom-butan entsprechenden Tribromide, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und $Br \cdot (CH_2)_6 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, ließ sich aus ihnen in der erwarteten Weise bewerkstelligen.

¹⁾ A. **382**, 1 [1911].

²⁾ J. v. Braun und C. Müller, B. **39**, 4110 [1906].

³⁾ A. **382**, 1 [1911].

⁴⁾ C. r. **139**, 481 [1904].

Die Umwandlung der aus Tribromiden mit Magnesium entstehenden ungesättigten Magnesiumbrom-Verbindungen in ungesättigte Jodide hatten wir bisher¹⁾, den Angaben von Bodroux folgend, durch Behandlung mit elementarem Jod durchgeführt: bei einer mehrmaligen Wiederholung dieser Operation sahen wir aber allmählich ein, daß sie bei ungesättigten Magnesiumhalogen-Verbindungen sehr unzuverlässig verläuft, da sich das Jod auch an die Doppelbindungen anzulagern vermag, so daß die Ausbeute an dem ungesättigten Jodid oft nur eine minimale ist. Es galt also auch, für diesen letzten Teil des Weges, der zu ungesättigten Jodiden mit fernstehender Doppelbindung führt, ein neues Verfahren auszuarbeiten, und nach mehreren vergeblichen Anläufen hatten wir das Glück, in dem wenig in der Chemie bisher beachteten Jod-acetonitril, $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, das gewünschte Reagens zu finden. Es setzt sich, wie im Abschnitt III gezeigt wird, mit allen Magnesiumhalogen-alkyl-Verbindungen nach der Gleichung:



um und ist im Gebiete der ungesättigten Körper dem elementaren Jod weit vorzuziehen.

I. Phenoxylierte Jodide und Magnesium.

Daß halogenierte Äther, $\text{RO} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{J}$, worin R den Rest eines aliphatischen Alkohols (z. B. Methyl oder Amyl) bedeutet, sich mit Magnesium in derselben Weise wie sauerstofffreie Halogenverbindungen umsetzen, hat vor mehreren Jahren Hamonet²⁾ gezeigt. Für synthetische Zwecke hat aber diese Beobachtung keinen besonders großen Wert, da diese Äther, wie wir kürzlich betont haben³⁾, ungemein schwer in etwas größerer Menge ganz rein darzustellen sind. Eine viel bequemere Darstellung lassen, dank ihrem höheren Siedepunkte und dank der Alkalilöslichkeit des Phenols, die phenoxylierten Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Br}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{J}$ zu: für eines der Anfangsglieder dieser Reihe, das Brom-phenetol, hat aber Grignard⁴⁾ vor einiger Zeit gezeigt, daß es nicht imstande ist, das Magnesium in normaler Weise zu binden, sondern beim Behandeln mit Magnesium und Äther unter Äthylenbildung versetzt wird. — Es war uns nun von vornherein wahrscheinlich, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie bei der Einwirkung von Natrium auf phenoxylierte Jodide liegen würden: auch da findet bloß Zersetzung des jodierten Phenoläthers statt, wenn sich das Jod in der Nähe des Phenolrestes befindet, rückt

¹⁾ B. 44, 3062 [1911].

²⁾ C. r. 138, 975 [1904].

³⁾ B. 44, 3703, Anm. 1 [1911].

⁴⁾ C. r. 138, 1048 [1904].

es aber von der Phenolgruppe ab, so erfolgt, wie der eine von uns vor drei Jahren gezeigt hat¹⁾, in normaler Weise die Würtzsche Synthese. Unsere Erwartung, daß ganz analoge Erscheinungen bei der Grignardschen Reaktion zu beobachten sein würden, ging nun in der Tat vollständig in Erfüllung; das γ -Phenoxy-propyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{J}$, ist noch ebenso wenig wie das Bromphenetol imstande, sich mit Magnesium zu einer komplexen Verbindung umzusetzen — es bleibt vielmehr fast völlig unverändert —, schon die Verlängerung der Polymethylen-Kette um ein Glied genügt aber, um einen normalen Verlauf der Reaktion zu ermöglichen. Bringt man

δ -Phenoxy-butyljodid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{J}$ (1 Mol.)
und Magnesium (1 At.),

bei Gegenwart der etwa dreifachen Menge trocknen Äthers zusammen, so findet in der Kälte keine merkliche Umsetzung statt. Die Reaktion setzt aber bei gelindem Erwärmen ziemlich energisch ein und wird durch etwa $\frac{3}{4}$ -ständiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Um den Umfang kennen zu lernen, in welchem die Grignardierung einerseits und die synthetische Wirkung des Magnesiums andererseits stattfinden, wurde die Reaktionsmasse, die noch etwas unverbrauchtes Magnesium enthielt, in der üblichen Weise mit Eiswasser und verdünnter Säure versetzt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende halogenfreie, angenehm riechende, zum Teil in der Kälte erstarrende Öl der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der flüchtige Teil stellte ein farbloses, angenehm riechendes Öl dar, siedete nach dem Trocknen unter 9 mm Druck völlig konstant bei 87° und besaß die erwartete Zusammensetzung des *n*-Butyl-phenyl-äthers,



0.2029 g Sbst : 0.5959 g CO_2 , 0.1721 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 80 H 9.33.

Gef. » 80.1, » 9.42.

Seine Menge betrug fast 12 g aus 30 g Phenoxy-butyljodid, was einer außerordentlich günstigen Ausbeute von über 70% entspricht. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation blieb ein schnell festwerdendes Öl, das sich als sehr schwer löslich in kaltem Alkohol erwies und leicht als 1.8-Diphenoxy-octan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OC}_6\text{H}_5$, (Schmp. 83°), identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug nicht ganz 6 g, was einer etwas über 25% betragenden synthetischen Wirkung des Magnesiums entspricht.

¹⁾ J. v. Braun, B. **42**, 4541 [1909].

ϵ -Phenoxy-amylijodid, $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium reagieren in ganz derselben Weise mit einander, und der Umfang, in welchem Grignardierung und Halogenentziehung stattfindet, entspricht auch den Verhältnissen in der niederen Reihe. Aus 20 g Jodäther konnten nämlich auf der einen Seite 3 g (d. h. ca. 30%) mit Wasserdampf nicht flüchtiges 1.10-Diphenoxy-decan, $C_6H_5O.(CH_2)_{10}.OC_6H_5$ (Schmp. 86°), und auf der anderen Seite fast 8 g (d. h. etwas über 70%) eines leicht flüchtigen, angenehm riechenden Öls gewonnen werden, das unter 17 mm völlig konstant bei 111° siedete und die erwartete Zusammensetzung des *n*-Amyl-phenyl-äthers, $C_6H_5O.(CH_2)_5.H$, besaß.

0.1383 g Sbst.: 0.4071 g CO_2 , 0.1242 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.45.

Gef. » 80.28. » 10.04.

Zum Monophenyläther des 1.5-Pentamethylen-glykols, $C_6H_5O.(CH_2)_5.OH$, kann man in der bekannten Weise gelangen, wenn man durch die aus $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium hergestellte ätherische Lösung trocknen Sauerstoff ca. 2 Stunden durchleitet. Die Absorption ist allerdings auch dann noch keine vollständige, denn wenn man das in der üblichen Weise isolierte und getrocknete Produkt fraktioniert, erhält man einen recht beträchtlichen Vorlauf ($105\text{--}110^\circ$ unter 9 mm), der aus Phenyl-amy-äther besteht; die Temperatur steigt dann langsam, und bei $135\text{--}180^\circ$ destilliert die Hauptmenge des neuen Alkohols über, während das schnell fest werdende Diphenoxy-decan im Kolben zurückbleibt. Durch wiederholte Destillation stellt sich der Siedepunkt des monophenylierten Glykols auf $150\text{--}155^\circ$ unter 11 mm ein: es stellt eine glycerinähnliche, farblose, geruchlose Flüssigkeit dar, die aber wegen hartnäckig anhaftender geringer Mengen des Phenyl-amyäthers und Diphenoxy-decans nicht völlig scharfe Analysenwerte lieferte. Die Benzoylverbindung ist ölig, sehr schön krystallisiert läßt sich aber mit Hilfe von Phenylisocyanat das Phenylurethan, $C_6H_5O.(CH_2)_5.O.CO.NH.C_6H_5$, erhalten, das in Ligroin wenig löslich ist und bei 93° schmilzt.

0.1173 g Sbst.: 0.3097 g CO_2 , 0.0758 g H_2O .

$C_{18}H_{21}O_3N$. Ber. C 72.24, H 7.03.

Gef. » 72.01, » 7.18.

Leichter als zum phenylierten Glykol der Pentamethylenreihe gelangt man zu seinem nächst höheren Homologen $C_6H_5O.(CH_2)_6.OH$, wenn man in die aus $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$ und Magnesium bereitete Lösung Trioxymethylen ($1\frac{1}{2}$ Mol.) einträgt und 20 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes geht im Vakuum von etwa 110–200 $^\circ$ ein Gemenge von wenig Phenyl-

amyläther, vom monophenylierten Glykol, und kleinen Mengen des Diphenoxydecaus über, während die Hauptmenge des letzteren im Kolben zurückbleibt. Durch wiederholte Destillation läßt sich unschwer eine unter 13 mm bei 175° scharf siedende Hauptfraktion isolieren, die das recht reine phenylierte Glykol darstellt.

0.1103 g Sbst.: 0.2991 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.24, H 9.35.

Gef. » 73.95, » 9.49.

Sie bildet eine sirupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit, ist mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln mischbar und erstarrt auch nach monatelangem Stehen nicht. Ihre Menge entspricht etwas über 40% des angewandten Phenoxy-amyljodids, so daß der Übergang von der Phenoxy-pentan- zur Phenoxy-hexan-Reihe hier mit etwas schlechterer Ausbeute erfolgt, als wenn man den Weg über das Nitril, C₆H₅O.(CH₂)₅.CN, und die Base C₆H₅O.(CH₂)₆.NH₂ wählt¹⁾. Trotzdem ist das Verfahren dieser früheren Methode weit überlegen, erstens, weil die Operationen viel einfacher sind, und zweitens, weil als Nebenprodukt neben dem Phenoxy-hexylalkohol in ca. 30% Ausbeute das wertvolle 1.10-Diphenoxy-decan gewonnen werden kann.

Das Phenylurethan des Phenoxy-hexylalkohols bildet sich unter schwacher Erwärmung mit Hilfe von Phenylisocyanat, ist in Ligroin schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin bei 102°.

0.1296 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₉H₂₃ON₃. Ber. N 4.47. Gef. N 4.57.

Erwärmt man den Alkohol mit der etwa doppelten Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf 80°, so findet ein Ersatz des Hydroxyls durch Jod und Bildung des früher aus Phenoxyhexylchlorid, C₆H₅O.(CH₂)₆.Cl und Jodnatrium²⁾ erhaltenen Phenoxy-hexyljodids statt, ohne daß greifbare Mengen Phenol abgespalten werden. Mit Chlor- und Bromphosphor wird man zweifellos leicht das phenoxylierte Chlorid und Bromid fassen können. — Weniger glücklich als bei der Synthese von Phenoxy-hexylalkohol waren wir bei dem Versuch, vom Phenoxy-amyljodid aus mit Magnesium und Äthylenchlorhydrin³⁾ direkt zum nächsthöheren Glied, dem Phenoxy-heptylalkohol, C₆H₅O.(CH₂)₇.OH, aufzurücken; die Umsetzung verläuft sehr unvollständig — auch wenn bei Gegenwart von Toluol mehrere Stunden auf 130° erwärmt wird —, und bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse konnte neben großen Mengen Phe-

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und K. Müller, B. **39**, 4110 [1906].

²⁾ B. **39**, 4110 [1906].

³⁾ Vergl. Grignard, C. r. **141**, 44 [1905]; A. ch. [8] **10**, 23 [1907].

nyl-amyläther und Diphenoxy-decan nur eine ganz geringe Menge einer zwischen 150° und 200° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten werden. Der stufenweise Aufbau dieses Alkohols wird sich dagegen leicht durchführen lassen, denn ζ -Phenoxy-hexyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_6.J$ und Magnesium reagieren, wie wir uns durch einen kleinen Versuch überzeugten und wie kaum anders zu erwarten war, mit derselben Leichtigkeit mit einander, wie dies in den zwei niederen Reihen der Fall ist.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Versuchen sind wir auch der Frage näher getreten, ob es wohl möglich ist, von den phenoxylierten Jodiden, $C_6H_5O.(CH_2)_x.J$, aus mit Magnesium und Ortho-ameisensäureester zu den Acetalen, $C_6H_5O.(CH_2)_x.CH(OC_2H_5)_2$, und daraus zu phenoxyhaltigen Aldehyden zu gelangen; wir stießen hier jedoch auf ähnliche Schwierigkeiten, wie kürzlich¹⁾ bei unseren Versuchen mit fettaromatischen Jodiden und waren nicht imstande, greifbare Mengen der phenoxylierten Acetale zu fassen. Dagegen fanden wir, daß die Nitro-Methode, die bei der Darstellung der aliphatischen Dialdehyde²⁾ und der fettaromatischen Aldehyde¹⁾ so gute Dienste leistet, sich auch hier voraussichtlich bewähren wird. Wenn man beispielsweise γ -Phenoxy-propyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_3.J$, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Silbernitrit bei Gegenwart von etwas Äther erst in der Kälte, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade behandelt, 12 Stunden stehen läßt und den halogenfreien ätherischen Auszug fraktioniert, so erhält man neben einem wie gewöhnlich aus dem Nitrit, $C_6H_5O.(CH_2)_3.O.NO$, bestehenden Vorlauf als Hauptfraktion (65%) bei 171—177° (17 mm), das fast ganz reine Nitroprodukt, $C_6H_5O.(CH_2)_3.NO_2$, als schwach gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.1240 g Sbst.: 0.2696 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1846 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.74.

Gef. » 59.30, » 6.33, » 7.58.

Ebenso leicht ist das zu ca. 50% entstehende Phenoxy-nitropentan, $C_6H_5O.(CH_2)_5.NO_2$, zu fassen, das unter 16 mm zwischen 203° und 209° siedet.

0.1285 g Sbst.: 0.2955 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 12.1 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$. Ber. C 63.15, H 7.68, N 6.70.

Gef. » 62.70, » 7.55, » 7.00.

Beide Nitroverbindungen werden, wenn man sie in der früher genau beschriebenen Weise mit Zinnchlorür behandelt, zu den

¹⁾ B. 45, 384 [1911].

²⁾ J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 2526 [1911].

Oximen, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_2 \cdot CH:NOH$ und $C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:NOH$, reduziert, die wir durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt haben.

Das Phenoxy-propionaldoxim schmilzt bei 142° ,

0.1654 g Sbst.: 13.4 ccm N (28° , 752 mm).

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8.49. Gef. N 8.75,

das Phenoxy-valeraldoxim bei $112-113^\circ$.

0.1021 g Sbst.: 6.6 ccm N (27° , 758 mm).

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.12.

Wie in der fettaromatischen Reihe, ist die Ausbeute an den reinen Oximen keine sehr große; wie dort hoffen wir aber, auch hier beim genaueren Studium der Reduktionsbedingungen die Aldehyde selbst, die nach mancher Richtung von Interesse sein dürften, in nicht schlechter Ausbeute zu fassen.

II. Magnesiumhalogen-alkylate und Allylbromid.

Die interessante Beobachtung von Tiffeneau¹⁾, daß Allylbromid im Gegensatz zu den anderen Halogenalkylen schon bei tiefer Temperatur mit Phenyl- und *p*-Anisyl-magnesiumbromid unter Bildung von Allylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_3H_5$, resp. Esdragol reagiert, ist lange, wie es scheint, ganz vereinzelt geblieben. Erst vor kurzem, als wir bereits mit Versuchen begonnen hatten, die die Anwendbarkeit dieser Reaktion in verschiedenen Gebieten prüfen sollten, ist noch von C. de Rességuier²⁾ festgestellt worden, daß auch das hexahydrierte Phenyl-magnesiumbromid sich mit Allylbromid zu Allyl-cyclohexan umsetzt. Neben dem Cyclohexylbromid, wo wir zum selben Ergebnis wie Rességuier kamen, haben wir noch Monohalogen-Derivate der Fettreihe, Dihalogen-paraffine, fettaromatische Halogenverbindungen und endlich auch phenoxylierte Jodide in den Kreis der Untersuchung gezogen und konnten feststellen, daß sich die Reaktion überall recht glatt abspielt. Für synthetische Zwecke dürfte sie mancherlei Anwendungen, namentlich beim Aufbau verzweigter fettaromatischer Verbindungen, finden (vergl. weiter unten); bei geiodeten Äthern erschließt sie, wie wir in der Einleitung auseinandergesetzt haben, den Zugang zu ungesättigten Halogenverbindungen. — Wir geben im Folgenden kurz die Resultate wieder, die wir mit *n*-Octyl-bromid, 1.4-Dijod-butan, 1.5-Dijod-pentan, Cyclohexyl-bromid, Phenyl-äthyl-bromid, Phenyl-propyl-bromid, Phenyl-amyl-bromid, Phenoxy-butyl-jodid und Phenoxy-amyl-jodid erhalten haben. Die Arbeitsweise war in allen Fällen die gleiche: zu der aus dem

¹⁾ C. r. **139**, 481 [1904].

²⁾ Bl. [4] **7**, 431 [1910].

Halogenalkyl und Magnesium bereiteten ätherischen Lösung wurde unter guter Eiskühlung tropfenweise die anderthalbfache berechnete Menge Allylbromid gegeben, zur Vollendung der Umsetzung 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, und nach Zersetzung der Reaktionsmasse in der üblichen Weise und gutem Trocknen fraktioniert. Das aus einem Halogenalkyl $X.Br$ erhaltene Allylprodukt $X.C_3H_5$ ist in der mittleren Fraktion enthalten: der Vorlauf enthält die geringe, nicht mit Allylbromid in Reaktion getretene Menge Halogenalkyl als Kohlenwasserstoff $X.H$, der Nachlauf den durch die kondensierende Wirkung des Magnesiums gebildeten höhermolekularen Kohlenwasserstoff $X.X$. Die Ausbeuten sind recht gut und erreichen in einigen Fällen 70% . — Daß während der Reaktion keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt und die entstehenden Körper alle an ihrem Ende ungesättigt sind, war bereits aus dem Tiffeneauschen Versuch mit Brombenzol und Allylbromid zu schließen; wir haben zur Sicherheit noch in zwei anderen Fällen — beim Dijodpentan und dem δ -Phenoxy-butyljodid — den Beweis erbracht, beim Dijod-pentan auf oxydativem Wege, beim Jodbutyläther durch Umwandlungen, die im Abschnitt III geschildert werden.

Octylbromid, $C_8H_{17}Br$ (aus *n*-Octylalkohol und Bromwasserstoffsäure), liefert, nachdem bis 150° ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, bei 175—205° eine wesentlich aus Undecylen, $C_{11}H_{20}.CH:CH_2$, bestehende Hauptfraktion (65%). der bei 280—290° ein aus Hexadecan, $C_{16}H_{34}$ (Schmp. 18°), bestehender Nachlauf folgt. Die Hauptmenge des Undecylens siedet bei 188—190° als wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

0.1148 g Subst.: 0.3602 g CO_2 , 0.1493 g H_2O .

$C_{11}H_{22}$. Ber. C 85.70, H 14.30.

Gef. » 85.57, » 14.52.

$d_4^{20} = 0.7630$, $n_D^{20} = 1.4284$, Mol.-Ref. = 52.31 ($C_{11}H_{22}$ ber. 52.34).

1.5-Dijod-pentan, $J.(CH_2)_5.J$, welches mit Magnesium genau zur Hälfte die Dimagnesium-Verbindung $JMg.(CH_2)_5.MgJ$ liefert¹⁾, ergibt ein intensiv riechendes Öl, von dem fast 50% unter 22 mm bei 86—115° übergehen; dann beginnt die Temperatur schneller zu steigen, und es destilliert bis weit über 200° kontinuierlich ein zum Schluß fest werdendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das seine Entstehung der Gegenwart von Komplexen, $JMg.(CH_2)_5.X.MgJ$, in der mit Magnesium behandelten Dijodpentan-Lösung verdankt. Die im wesentlichen das Undekadien, $CH_2:CH.(CH_2)_7.CH:CH_2$, enthaltende niedere

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 1918 [1911].

Fraktion destilliert beim nochmaligen Fraktionieren zum größten Teil bei 70—72° unter 10 mm Druck über.

0.1841 g Sbst.: 0.5846 g CO₂, 0.2204 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 86.84, H 13.16.

Gef. » 86.60, » 13.30.

$d_4^{20} = 0.769$; $n_D^{20} = 1.4398$, Mol.-Ref. = 51.95 (C₁₁H₂₀ $\overline{2}$ ber. 51.97).

Sie riecht sehr intensiv und ist an der Luft trotz ihres doppelt ungesättigten Zustandes recht beständig. Oxydiert man sie mit einer 8—9 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat in soda-alkalischer Lösung, so läßt sich aus dem Filtrat vom Manganschlamm nach dem Konzentrieren und Ansäuern absolut reine, bei 106° schmelzende Azelainsäure, CO₂H.(CH₂)₇.CO₂H, isolieren¹⁾.

1.4-Dijod-butan, J.(CH₂)₄.J, liefert ganz analog das doppelt ungesättigte Dekadien, CH₂:CH.(CH₂)₆.CH:CH₂, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem aus Dekamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, OH.N(CH₃)₃.(CH₂)₁₀.N(CH₃)₃.OH, durch Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoff²⁾, bei 170° siedet und ebenso intensiv wie das höhere Homologe riecht. Die Ausbeute ist, wegen der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs mit Äther, nicht sehr befriedigend.

0.1446 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1754 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.53, » 13.57.

Aus Cyclohexylbromid, C₆H₁₁Br, konnten wir dadurch, daß wir wie in allen anderen Fällen die anderthalbfache Menge Allylbromid anwandten, eine etwas bessere Ausbeute (42 %) an Allylcyclohexan erhalten, als de Resséquier. Siedepunkt (150—151°, 760 mm), Dichte und Lichtbrechung unseres Kohlenwasserstoffs zeigten nur ganz geringe Abweichungen gegenüber den Angaben des französischen Forschers.

Phenyl-äthylbromid, C₆H₅.(CH₂)₂.Br, Magnesium und Allylbromid liefern, neben geringen Mengen Äthylbenzol und einem auch nur in geringer Menge entstehenden höher siedenden Produkt, mit 70 % Ausbeute, eine bei 75—85° (10 mm) siedende Fraktion, die bei nochmaligem Destillieren fast der gesamten Menge nach bei 77—78°

¹⁾ Anm. während der Korrektur. Aus dem inzwischen erschienenen Registerheft der »Berichte« haben wir ersehen, daß im vergangenen Jahr Hr. Reformatzky mit zwei Mitarbeitern (B. 44, 1885 [1911]) dasselbe Undekadien auf demselben Wege erhalten hat. Unser Präparat scheint indessen etwas reiner zu sein.

²⁾ J. v. Braun, A. 386, 273 [1912].

unter 10 mm Druck, bei 203—204° bei gewöhnlichem Druck übergeht.

0.1590 g Sbst.: 0.5238 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.35, H 9.65.

Gef. » 89.87, » 10.03.

$d_4^{20} = 0.8889$, $n_D^{20} = 1.5065$, Mol.-Ref. = 48.84 (C₁₁H₁₄ [4] ber. 49.06).

Die Dichte dieses Kohlenwasserstoffs ist, wie der Siedepunkt, ein wenig verschieden von den Daten, die der eine von uns im vergangenen Jahr¹⁾ für das Zerfallsprodukt von Phenylamyl-trimethylammoniumhydroxyd, C₆H₅·(CH₂)₅·N(CH₃)₃·OH, ermittelt hat (Sdp. 197—198°, $d_4^{20} = 0.8851$), so daß die damals geäußerte Vermutung, es könne vielleicht bei der Destillation der quartären Base eine sekundäre partielle Verschiebung der Doppelbindung im neu gebildeten Kohlenwasserstoff stattfinden, zuzutreffen scheint. Daß die mit Hilfe von Allylbromid gebildete Verbindung an ihrem Ende ungesättigt ist [C₆H₅·(CH₂)₃·CH:CH₂], kann, außer aus ihrer Bildungsweise, auch aus der großen Schwierigkeit geschlossen werden, mit der sie Halogenwasserstoffsäuren addiert. Erhitzt man sie mit der 4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 10 Stunden im Rohr auf 100°, so bleiben über ³/₄ völlig unverändert; bei weiterem 2-tägigen Erwärmen ist kaum die Hälfte umgesetzt, und erst wenn die unverdünnte Substanz mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt und 20 Stunden auf 100° erwärmt wird, ist die Anlagerung eine vollständige. In ganz geringem Maße spaltet das neue Bromid — dem natürlich die Formel C₆H₅·(CH₂)₃·CH(CH₃)·Br zu erteilen ist — im Gegensatz zum endständig bromierten Körper C₆H₅·(CH₂)₅·Br²⁾ — auch beim Destillieren im Vakuum Bromwasserstoff ab, so daß man neben der Hauptmenge, die unter 13 mm bei 137—139° siedet, einen kleinen bromärmeren Vorlauf bekommt. Das 1-Methyl-4-phenyl-butylbromid ist ganz farblos, verändert sich beim Stehen nicht und riecht weit weniger intensiv als das isomere Phenyl-5-amylobromid.

0.1450 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.0934 g AgBr.

C₁₁H₁₅Br. Ber. C 58.15, H 6.61, Br 35.22.

Gef. » 58.38, » 6.85, » 35.31.

Wie in dem analog gebauten, kürzlich²⁾ beschriebenen Bromid aus Phenoxy-butylen [C₆H₅ O·(CH₂)₂·CH(CH₃)·Br], ist das Brom im Methyl-phenyl-butylbromid recht fest gebunden. Will man es beispielsweise gegen Cyan austauschen, so ist mehrtägiges Kochen mit

¹⁾ J. v. Braun, A. **382**, 48 [1911].

²⁾ Vergl. weiter unten. ²⁾ B. **44**, 3699 [1911].

Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung erforderlich. Dabei wird in geringer Menge Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält, wenn man das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert, einen kleinen Brom- und Stickstoff-freien, um 100° siedenden, ungesättigten Vorlauf. Dann steigt schnell die Temperatur, und bei 150—154° destilliert das Nitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CN$, als farblose, nur ganz schwach riechende Flüssigkeit.

0.1126 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}N$ Ber. N 8.09. Gef. N 7.9.

Die durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali daraus dargestellte 1-Methyl-phenyl-4-valeriansäure, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2H$, ist flüssig und siedet völlig konstant unter 8 mm bei 178°.

0.1187 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0924 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 74.71, » 8.71.

Wie die isomere 5-Phenyl-capronsäure¹⁾ liefert sie ein weißes, lichtbeständiges Silbersalz (ber. Ag 36.1, gef. Ag 35.8), unterscheidet sich aber von ihr, außer durch den etwas konstanteren und höher gelegenen Siedepunkt, auch dadurch, daß sie beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure nicht krystallinisch erstarrt, sondern eine glasige Konsistenz annimmt.

Phenyl-propylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$, verhält sich in Bezug auf den Umfang, in dem es mit Allylbromid zu Phenylhexylen, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH:CH_2$, zusammentritt, der Phenyläthyl-Verbindung ganz analog. Das Reaktionsprodukt ist in der beim ersten Fraktionieren zwischen 90° und 105° (13 mm) übergehenden Fraktion enthalten, die bei nochmaligem Destillieren sehr konstant bei 94—95° (10 mm) übergeht. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen sehr angenehmen Geruch.

0.1919 g Sbst.: 0.6318 g CO_2 , 0.1765 g H_2O .

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.80, » 10.22.

$d_4^{20} = 0.8839$, $n_D^{20} = 1.5033$, Mol.-Ref. = 53.54 ($C_{12}H_{16}$ 4 ber. 53.67).

Wie das Phenylamylen, so addiert auch das Phenylhexylen recht schwer Halogenwasserstoffsäuren. Das wie in der niederen Reihe dargestellte Produkt der Bromwasserstoffanlagerung, dem man natürlich die Formel eines 1-Methyl-phenyl-5-amylobromids, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(CH_2).Br$, zuerteilen muß, siedet, nachdem unter 10 mm Druck bei 140—150° ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, der Haupt-

¹⁾ J. v. Braun, B. 44, 2873 [1911].

sache nach ohne Rückstand bei 152—156° und riecht weniger stark wie das isomere Phenyl-hexylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_6.Br$.

0.1192 g Subst.: 0.2612 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1190 g Subst.: 0.0937 g AgBr.

$C_{13}H_{17}Br$. Ber. C 59.75, H 7.05, Br 33.18.

Gef. » 59.76, » 7.28, » 33.41.

Das Bromid reagiert — und dasselbe wird natürlich auch beim niederen Homologen der Fall sein — mit Magnesium in Äther zwar weniger energisch wie die primären Bromide, $C_6H_5.(CH_2)_x.Br$, aber die Reaktion kann durch Erwärmen leicht vervollständigt werden. Von den Umsetzungen der neugebildeten Magnesiumverbindung haben wir einstweilen ihre Reaktion mit Trioxymethylen näher untersucht, die in der üblichen Weise durchgeführt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt konnten wir leicht, neben einem Vorlauf (102—140° unter 13 mm) und einem zähen, gelben, nicht destillierbaren Rückstand, eine bei 164—175° siedende Hauptfraktion isolieren, die, nochmals destilliert, unter 13 mm der Hauptsache nach bei 160—163° übergang und die Zusammensetzung des erwarteten 2-Methyl-6-phenyl-hexylalkohols, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.OH$, besaß.

0.1290 g Subst.: 0.3823 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.85, » 10.70.

Die Verbindung, die in einer Ausbeute von 40% entsteht, unterscheidet sich im Geruch in charakteristischer Weise sowohl vom isomeren Phenylheptyl- als auch vom Phenylhexylalkohol: sie riecht intensiver als der erstere und angenehmer als der letztere, vor allem aber fällt ihr süßlicher Geruch dadurch auf, daß er viel mehr haftet, als dies bei den höheren unverzweigten fett-aromatischen Alkoholen der Fall ist.

Phenyl-amylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Br$, das wir noch als recht hochmolekulares Bromid in den Kreis der Untersuchung zogen und das aus dem Phenylamylalkohol mit Bromwasserstoffsäure leicht dargestellt werden kann¹⁾ (Sdp. 144° unter 12 mm), liefert mit Magnesium und Allylbromid in einer zwar weniger als 70% betragenden, aber doch noch recht guten Ausbeute (55%) das Phenyl-octylen, $C_6H_5.(CH_2)_6.CH:CH_2$, das unter 8 mm sehr konstant bei 115—117° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit siedet.

0.1198 g Subst.: 0.3929 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.36, H 10.64.

Gef. » 89.44, » 10.64.

$d_4^{20} = 0.8792$, $n_D = 1.4995$, Mol.-Ref. = 62.84 ($C_{14}H_{20}$ 4 ber. 62.86).

¹⁾ Vergl. O. Kruber, Dissertation, Breslau 1912.

Aus δ -Phenoxy-butyljodid, $C_6H_5O.O.(CH_2)_4.J$, Magnesium und Allylbromid resultiert ein hellgelbes, partiell fest werdendes Öl, dessen größter Teil unter 9 mm von 120—170° siedet, schnell fest werdendes Diphenoxy-octan im Kolben hinterlassend. Aus dem Destillat lassen sich die geringen, darin enthaltenen Mengen Phenyl-butyl-äther durch langsames Destillieren abtrennen, der Heptenyl-phenyl-äther, $C_6H_5O.(CH_2)_5.CH:CH_2$, geht dann unter 8 mm bei 130—133° in einer Ausbeute von etwas über 50% als sehr angenehm riechende Flüssigkeit über.

0.1560 g Subst.: 0.4686 g CO_2 , 0.1332 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.55.

Gef. » 81.93, » 9.55.

Der Äther addiert — wie der kürzlich beschriebene Phenyl-butenyläther — mit Leichtigkeit 2 Atome Brom. Das Bromid erleidet zwar beim Destillieren eine geringe Zersetzung und läßt sich daher nicht analysenrein gewinnen. Reines Tribrom-heptan kann man aber daraus erhalten, wenn man es in rohem Zustande mit dem 4-fachen Volum rauchender Bromwasserstoffsäure etwa 100 Stunden lang (so schwer findet die Abspaltung des Phenols statt) in der Wasserbadkanone erwärmt. Nach Entfernung des Phenols mit Alkali bleibt das gänzlich unverharzte Tribromid zurück, das nach einem geringen Vorlauf fast farblos bei 150—155° (8 mm) übergeht und sich als ganz rein erweist.

0.3046 g Subst.: 0.2748 g CO_2 , 0.1163 g H_2O . — 0.2115 g Subst.: 0.3549 g AgBr.

$C_7H_{13}Br_3$. Ber. C 24.92, H 3.90, Br 71.18.

Gef. » 24.61, » 4.27, » 71.39.

Es entsteht in einer Ausbeute von 70% (auf den ungesättigten Äther bezogen) und besitzt einen angenehmen, würzigen Geruch. Daß es die Bromatome in Stellung 1.6.7 enthält $[Br.(CH_2)_5.CHBr.CH_2Br]$, wird im folgenden Abschnitt gesagt.

ε -Phenoxy-amyljodid, $C_6H_5O.(CH_2)_5.J$, läßt sich mit ganz derselben Ausbeute wie das niedere Homologe, in den Phenyl-octenyl-äther, $C_6H_5O.(CH_2)_6.CH:CH_2$, überführen, der unter 11 mm, nachdem ein kleiner Vorlauf vorausgegangen ist, bei 145—150° siedet und auch einen außerordentlich angenehmen Geruch aufweist.

0.1218 g Subst.: 0.3672 g CO_2 , 0.1102 g H_2O .

$C_{14}H_{24}O$. Ber. C 82.35, H 9.88.

Gef. » 82.22, » 10.12.

Wie der Heptenyl-phenyläther, verschluckt auch der Octenyl-äther mit Leichtigkeit 2 Atome Brom unter Bildung eines flüssigen, gleichfalls nicht destillierbaren Dibromids. Wird dieses in der vorhin

angegebenen Weise mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so resultiert unter Abspaltung von Phenol das 1.7.8-Tribromoctan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, das ohne merkliche Zersetzung unter 10 mm um 160° herum siedet, fast farblos ist und, wie das niedere Homologe, angenehmwürzigen Geruch aufweist.

0.1046 g Sbst.: 0.1669 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_3$. Ber. Br 68.34. Gef. Br 67.92.

III. Magnesiumhalogen-alkylate und Jod-acetonitril.

Wie das 1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ ¹⁾, so reagieren auch das 1.3.4-Tribrombutan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, das 1.6.7-Tribromheptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ und das 1.7.8-Tribromoctan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, wenn man sie in ätherischer Lösung mit Magnesium umsetzt und auf die in Lösung dann enthaltenen ungesättigten Magnesiumverbindungen $[\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2, \text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2, \text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2]$ Jod einwirken läßt, sehr lebhaft mit diesem. Die Flüssigkeiten färben sich aber sehr bald tief braun, und es ist kaum möglich, mit Sicherheit den Punkt zu fassen, wo die Umsetzung



zu Ende ist und die Anlagerung von Jod an die vorhandenen Doppelbindungen beginnt, ja diese Anlagerung scheint z. T. der Umsetzung I parallel zu laufen, so daß die Ausbeuten an dem ungesättigten Jodid $\text{X} \cdot \text{J}$, welches nur mit viel Mühe aus dem Reaktionsgemisch herausfraktioniert werden kann, manchmal verschwindend geringe sind. Wir haben aus diesem Grunde eine Reihe von Versuchen mit Jodverbindungen an Stelle des elementaren Jods angestellt, einstweilen aber, wie einleitend bemerkt, nur im Jod-acetonitril einen Körper gefunden, der in befriedigender Weise die Aufgabe zu lösen erlaubte. Es mag sein, daß sich noch einige anorganische Verbindungen (z. B. Chlorjod), die wir bei der Fortführung der Versuche berücksichtigen wollen, als geeignet erweisen werden.

Daß sich das Jodacetonitril mit einer Magnesiumhalogenalkylverbindung nach der Richtung



und nicht etwa



umsetzt, wird offenbar durch die Doppelnatur des Magnesiums bedingt, welches einerseits als Metall ziemlich stark elektropositiven Charakter

¹⁾ B. 44, 3062 [1911].

besitzt, andererseits, wie bekannt, gern mit Kohlenstoff in Bindung tritt: der mit negativem Cyan beladene Methylrest $\text{CH}_2\text{.CN}$ muß sich ganz besonders zur Absättigung der Affinität des Magnesiums eignen.

Die früher von dem einen von uns angegebene Darstellung des Jodacetonitrils mit Methylanilin, Formaldehyd, Cyankalium und Jodmethyl als Ausgangsmaterial¹⁾, ist recht bequem und läßt sich auch mit größeren Mengen ohne jede Schwierigkeit durchführen. Die Umsetzung mit ätherischen Grignard-Lösungen findet sehr lebhaft statt und muß unter Kühlung und Schütteln vorsichtig vorgenommen werden; setzt man Wasser und verdünnte Säure zu und schüttelt durch, so gehen in den Äther neben unverbrauchtem Jodacetonitril das neue Jodid und der durch synthetische Wirkung des Magnesiums gebildete Kohlenwasserstoff; die saure wäßrige Lösung ist gewöhnlich trübe und scheidet meist etwas harzige Massen ab, offenbar als Folge der Zersetzung des cyanhaltigen Körpers $\text{BrMg.CH}_2\text{.CN}$. Wenn das neugebildete Jodid über 200° siedet, so läßt es sich vom unverbrauchten Jodacetonitril (Sdp. 75° unter 10 mm) durch Destillation trennen; anderenfalls erweist es sich als zweckmäßig, die Hauptmenge des durch Wasser leicht verseifbaren²⁾ Jodacetonitrils erst durch etwa 2—3-stündiges Erwärmen mit Wasser zu zerstören. — Wir haben das neue Verfahren zunächst an einigen bereits bekannten Beispielen ausprobiert und haben dann mit seiner Hilfe versucht, aus dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen 1.6.7-Tribrom-heptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, das Jod-heptylen, $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, zu fassen.

Brom-benzol lieferte, nachdem es mit Magnesium in Reaktion gebracht und in der vorstehend beschriebenen Weise weiter behandelt worden war, in einer Ausbeute von 60% ein unter 11 mm bei $60\text{—}70^\circ$ siedendes Jodid, welches nur ganz schwach stickstoffhaltig war, in nur geringem Grade den beißenden, charakteristischen Geruch des Jodacetonitrils zeigte und als Jod-benzol dadurch charakterisiert werden konnte, daß es durch Eintropfen bei -15° in rauchende Salpetersäure quantitativ in das *p*-Nitro-jod-benzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$, verwandelt wurde, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172° schmolz.

0.1377 g Sbst.: 6.9 ccm N (22° , 756 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NJO}_2$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.65.

Phenyl-propylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$, ergab in derselben Weise ein Reaktionsprodukt, von dem ein kleiner Teil bei 10 mm bis 100° , die Hauptmenge (65% des Bromids) als reines Phenyl-propyl-jodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$, bei $118\text{—}123^\circ$ überging. Das Jodid wurde

¹⁾ J. v. Braun, B. 41, 2130 [1908].

²⁾ l. c.

durch Überführung in das früher ¹⁾ dargestellte Nitril der Phenylbutter-säure und Verseifung dieses letzteren zur γ -Phenyl-buttersäure selbst (Schmp. 52°) identifiziert.

1.4.5-Tribrom-hexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, lieferte ein unter 12 mm bei 58—78° siedendes, stark jodhaltiges und zugleich nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen riechendes Produkt. Die Gegenwart der letzteren, die zum größten Teil aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ bestehen dürften und die bei der Jodhexen-Darstellung mit Hilfe von Jod ²⁾ nicht auftraten, erklärt sich dadurch, daß das Jodacetonitril sie nicht wie das Jod, durch Halogenanlagerung an die doppelte Bindung in höhersiedende Produkte verwandelt. Für die synthetische Verwendung des Jodhexens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{J}$, — und analog zu bildender Jodide — dürfte ihre Gegenwart, auch wenn sie sich durch Fraktionieren nicht entfernen lassen, in den meisten Fällen nicht störend sein: die δ, ϵ -Heptensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ z. B., deren Bildung aus dem oben beschriebenen Reaktionsprodukt wir verfolgt haben, um darin mit Sicherheit die Gegenwart des Jodhexens nachzuweisen, konnten wir leicht erhalten, als wir die gesamte Fraktion 58—78° (12 mm) mit Cyankalium 8 Stunden kochten, das ölige, nach Fettsäurenitrilen riechende Produkt mit Alkali verseiften, die alkalilöslichen Kohlenwasserstoffe durch Ausäthern entfernten und die alkalische Lösung ansäuerten: Die Heptensäure zeigte den bekannten Sdp. 224—225° und war in einer Menge gebildet worden, die auf eine Umwandlung des Tribromhexans zu 50% in Jodhexen schließen ließ (5 g Säure aus 25 g Tribromid).

1.6.7-Tribrom-heptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, setzt sich mit Magnesium genau so energisch wie das Tribrombutan und das Tribromhexan um. Das Reaktionsprodukt mit Jodacetonitril siedet, nachdem es zur Zerstörung des Jodacetonitrils einige Zeit in der Kälte mit Wasser geschüttelt worden ist, unter Hinterlassung eines kleinen, im Vakuum über 100° siedenden Rückstandes im wesentlichen unter 8 mm bei 60—70° (Ausbeute 65% der Theorie). Sein Jodgehalt stimmt zwar recht gut mit dem eines Jodheptylens, $\text{J} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}$, das kommt aber nur daher, weil das Produkt noch durch kleine Mengen sowohl von Jodacetonitril als auch von Kohlenwasserstoff verunreinigt ist. Ohne zunächst das Jodheptylen in ganz einheitlichem Zustand zu isolieren, haben wir uns einstweilen begnügt seine Gegenwart indirekt festzustellen und zwar durch Behandlung mit Trimethylamin. Diese verläuft recht energisch und liefert ein festes, ätherunlösliches quartäres Produkt, das nicht ganz scharf über 120° schmilzt. Löst man es

¹⁾ J. v. Braun, B. 43, 2837 [1910].

²⁾ B. 44, 3062 [1911].

in nicht zu viel heißem Alkohol und läßt erkalten, so krystallisiert in geringer Menge das bei 196° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche, aus noch vorhandenem Jodacetonitril gebildete Trimethylcyanomethyl-ammoniumjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2.\text{CN}).\text{J}$, aus.

0.1285 g Subst.: 14.2 ccm N (22° , 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.38.

Aus dem Filtrat wird durch Äther das Hauptprodukt als ein in Alkohol sehr leicht lösliches Jodid gefällt, das bei 120° schmilzt und, wie eine Mischprobe ergab, identisch ist mit dem kürzlich¹⁾ beschriebenen Trimethyl-6.7-heptenyl-ammoniumjodid, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_5.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{J}$.

0.1648 g Subst.: 0.1371 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NJ}$. Ber. J 44.88. Gef. J 44.95.

Da das letztere aus Heptenyl-dimethylamin, $\text{C}_7\text{H}_{13}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gewonnen wurde, das seinerseits aus Bistrimethylheptamethylen-diammoniumhydroxyd, $\text{OH}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_7.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{OH}$, durch Destillation erhalten worden war, und aliphatische, beim Ammoniumhydroxyd-Zerfall entstehende Olefinbindungen keine Verschiebungen zu erleiden pflegen, so wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf Tribromheptan, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5.\text{CH}:\text{CH}_2$ ist, das Tribromheptan die Bromatome in 1.6.7-Stellung enthält und der aus Phenoxybutyljodid, Magnesium und Allylbromid entstehende Äther die Doppelbindung am Ende der Kohlenstoffkette trägt.

Die ungesättigten Jodide, die nach den in dieser Mitteilung beschriebenen Methoden sich werden gewinnen lassen, dürften ein für vielseitige Untersuchungen geeignetes Material darstellen.

159. J. v. Braun und G. Kirschbaum: Die Chlorphosphor-Aufspaltung des Skatol-Ringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

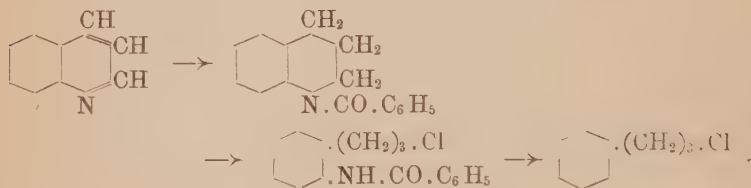
(Eingegangen am 3. April 1912.)

In der dritten Mitteilung über Synthesen in der fettaromatischen Reihe²⁾ wies der eine von uns darauf hin, daß es zur Ergänzung der Beobachtungen über die Geruchseigenschaften der unverzweigten Alkohole und Aldehyde von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_x.\text{OH}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_x.\text{CHO}$ u. a. erwünscht sei, auch eine Reihe von Gliedern mit

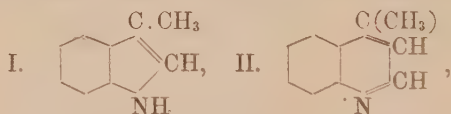
¹⁾ A. 386, 273 [1912].

²⁾ B. 45, 384 [1912].

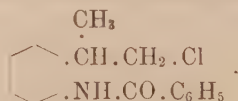
verzweigter Polymethylen-Kette kennen zu lernen. Während man nun, wie dies in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, vom Phenyl-äthyl- und Phenyl-propyl-bromid aus unschwer zum Phenyl-amylen, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH:CH_2$, und Phenyl-hexylen, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH:CH_2$, gelangen kann, daraus das 1-Methyl-4-phenyl-butylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).Br$, und das 1-Methyl-5-phenyl-amylobromid, $C_6H_5.(CH_2)_4.CH(CH_3).Br$, aufzubauen vermag und mit deren Hilfe endlich die in Stellung 4 und 5 zum Benzol-Kern methylierten fett-aromatischen Verbindungen zu fassen imstande ist, ist die Synthese der Verbindungen mit einem näher zum Benzolring stehenden Methyl auf diese Weise nicht ausführbar. Es war uns nun von vornherein klar, daß man ein für die Synthese solcher Verbindungen recht geeignetes Material in die Hand bekommen würde, wenn es gelingen sollte, auf ein leicht zugängliches Methyl-derivat des Indols oder Chinolins die Reihe von Reaktionen anzuwenden, die vom Chinolin zum γ -Phenyl-propylchlorid führen¹⁾:



Für die uns zunächst interessierende Synthese von α -Methyl-Verbindungen kamen demnach Skatol (I) oder Lepidin (II).



in Betracht, von denen das erstere seiner größeren Billigkeit und leichteren Zugänglichkeit wegen bei weitem den Vorzug verdient. Wir konnten nun in der Tat feststellen, daß sein leicht darstellbares Dihydroderivat ungemein glatt — glatter als das Dihydroindol²⁾ und das Dihydromethylketol³⁾ — von Chlorphosphor aufgespalten wird, und da die Verseifung und Entamidierung des Aufspaltungsproduktes,



¹⁾ J. v. Braun, B. **43**, 2837 [1910].

²⁾ J. v. Braun und W. Sobceki, B. **44**, 2158 [1911].

³⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. **37**, 4581 [1904].

zweifelloß in der gewohnten glatten Weise verlaufen werden, so dürfte im Skatol das geeignete Ausgangsmaterial für die Synthese der α -methylierten, zum Teil voraussichtlich angenehm duftenden Verbindungen der fettaromatischen Reihe vorliegen.

Benzoyl-dihydroskatol.

Dihydro-skatol läßt sich, wie vor Jahren Wenzing¹⁾ in E. Fischers Laboratorium gezeigt hat, aus Skatol mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol darstellen. Wir fanden, daß die Ausbeute, über die Wenzing nichts angibt, eine ausgezeichnete ist und fast regelmäßig der theoretischen nahekommt. Unter 14 mm Druck destilliert die hydrierte Base völlig konstant und farblos bei 112° über.

Die nach Schotten-Baumann leicht zu erhaltende Benzoylverbindung unterscheidet sich vom Benzoyl-dihydroindol und Benzoyl-dihydromethylketol in sehr vorteilhafter Weise durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und große Krystallisationstendenz. Löst man das Rohprodukt der Benzoylierung in heißem, absolutem Alkohol und läßt erkalten, so scheidet sich fast alles in glänzenden, derben Kryställchen ab, während nur ganz geringe Mengen im Alkohol gelöst bleiben. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°.

0.1636 g Sbst.: 9 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}NO$. Ber. N 5.90. Gef. N 6.05.

o- β -Chlorisopropyl-benzanilid,
 $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.Cl$.

Die ersten Aufspaltungsversuche des Benzoyl-dihydroskatols mit Phosphorpentachlorid führten wir in Anlehnung an die beim Tetrahydrochinolin²⁾, Dihydroindol³⁾ und Dihydromethylketol³⁾ gemachten Erfahrungen bei Temperaturen aus, die zwischen 140° und 155° lagen. Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse fanden wir aber, daß selbst bei kurzer Reaktionsdauer eine umfangreiche Verharzung eintritt und nur geringe Mengen des reinen Aufspaltungsproduktes sich isolieren lassen. Glücklicherweise zeigte sich aber, daß niedrigere Temperaturen, die bei den vorerwähnten Basen zu einer ergiebigen Ringöffnung nicht ausreichen, vollkommen genügen, um eine Sprengung des Dihydroskatol-Komplexes herbeizuführen, und daß man mit der Wirkung des Chlorphosphors nicht höher als auf 115–120° zu gehen braucht. — Hat man das molekulare Gemenge von Benzoyl-dihydroskatol und PCl_5 eine halbe Stunde auf diese Temperatur erhitzt und

¹⁾ A. 239, 242 [1887].

²⁾ B. 37, 2915 [1904].

³⁾ l. c.

das gebildete Phosphoroxychlorid mit Eiswasser zersetzt, so erhält man das Reaktionsprodukt als zähe, am Boden des Gefäßes liegende Masse, die sich recht leicht in Alkohol löst, so daß die beim Tetrahydrochinolin und Dihydroindol angewandte Reinigungsmethode hier nur mit großen Verlusten zum Ziel führt. Nach mehreren Vorversuchen fanden wir aber, daß eine Kombination von Aceton und Ligroin, von denen das erste das Umsetzungsprodukt spielend leicht, das letztere fast gar nicht löst, eine sehr vollständige und schnelle Herausarbeitung des gechlorten Anilids zuläßt, wenn man in folgender Weise verfährt.

Man löst, nachdem das Wasser vom zähen Bodensatz möglichst vollständig abgegossen worden ist, in nicht allzu viel Aceton und setzt etwa das 20-fache Volumen Ligroin zu. Hierbei findet eine Trübung statt, die sich schon bei kurzem Durchschütteln in eine harzige, an den Wandungen festklebende Masse verwandelt. Man gießt die hellgelb gefärbte, klare Aceton-Ligroin-Lösung sofort ab, da sie alsbald das Aufspaltungsprodukt abzuscheiden beginnt, wiederholt dieselbe Operation noch zweimal mit dem harzigen Rückstand und vereinigt die drei Auszüge. Nach kurzem Stehen in Eis scheidet sich daraus die Hauptmenge des Aufspaltungsproduktes in fast farbloser Form ab, den Rest gewinnt man durch Eindunsten der Lauge und Aufstreichen des gelben, von wenig Öl durchtränkten Rückstandes auf Ton, wobei er schneeweiß wird.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch einmal aus Aceton-Ligroin umkrystallisiert: sie schießt, wenn die Abscheidung nicht allzu schnell vor sich geht, in charakteristischen langen, zu Rosetten vereinigten Nadeln an und schmilzt bei 133° . Wie von Alkohol, so wird sie auch von Äther ziemlich leicht aufgenommen.

0.0998 g Sbst.: 4.5 ccm N (19° , 757 mm). — 0.1017 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{16}H_{16}NOCl$. Ber. N 5.12, Cl 12.96.

Gef. » 5.16, » 13.23.

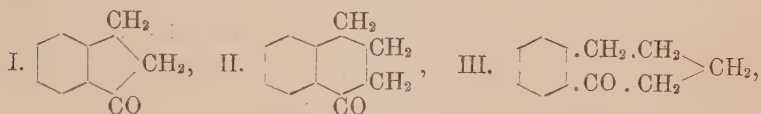
Die Ausbeute erreicht bei richtigem Arbeiten 50%, und da das Skatol selbst aus Phenylhydrazin und Propionaldehyd leicht in größerer Menge hergestellt werden kann, hoffen wir in nicht allzu ferner Zeit über genügende Mengen β -Chlorisopropylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$, zu verfügen.

160. J. v. Braun und H. Deutsch: Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Homologen des Benzylchlorids.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

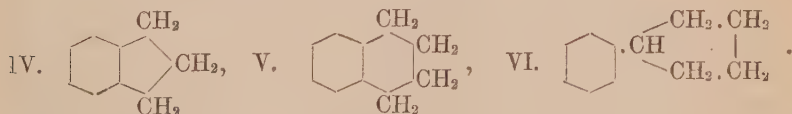
(Eingegangen am 6. April 1912.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Kipping und seine Mitarbeiter gezeigt, daß die Chloride fettaromatischer Säuren, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_x \cdot CO \cdot Cl$, unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intramolekular Chlorwasserstoff abzugeben imstande sind und die cyclischen Ketone: Hydrindon (I)¹⁾, α -Keto-tetrahydro-naphthalin (II)²⁾ und Benzosuberone (III)³⁾ liefern.



Nachdem nun in letzter Zeit durch unsere Untersuchungen die Reihe der sauerstofffreien fettaromatischen Chlorverbindungen bis zum Phenyl-heptylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$, herauf zugänglich gemacht worden ist, schien es uns von Interesse, festzustellen, welchen Verlauf wohl hier die Wirkung des Aluminiumchlorids nehmen würde: denn es unterliegt kaum einem Zweifel, daß bei Ringbildungen außer der Zahl der Glieder auch ihre chemische Art, dann auch die Substitution und Verzweigung in der zu schließenden Kette eine hervorragende Rolle spielen, und da allgemeinere Gesetzmäßigkeiten nach dieser Richtung noch so gut wie vollständig fehlen, so dürfte jeder experimentelle Beitrag von Wert sein.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, daß der Ersatz der neben dem Chlor befindlichen Carbonylgruppe durch eine Methylengruppe die Fähigkeit einer fettaromatischen Kette, sich zum Ring zu schließen, ungemein stark beeinflusst: nur das Phenyl-butylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$, erleidet — analog dem Ringschluß des Phenyl-buttersäurechlorids, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot Cl$, zu Ketotetrahydronaphthalin (II) — einen ergiebigen, wenn auch lange nicht quantitativen Ringschluß zum Tetrahydronaphthalin (V), welches so reiner als durch Reduktion des Naphthalins gewonnen werden kann.



¹⁾ Soc. 65, 480 [1894].

²⁾ Soc. 75, 144 [1899].

³⁾ P. Ch. S. 15, 173 [1899]; 17, 68 [1901]; Soc. 79, 602 [1901].

Phenyl-propylchlorid hingegen wird, während Hydrozimtsäurechlorid nach Kipping zu 60% und nach Thiele und Wandscheidt¹⁾ sogar zu 95% in α -Hydrindon (I) übergeht — nur in ganz geringer Menge in Hydrinden (IV) verwandelt; der Rest liefert ein chlorfreies, hochmolekulares Produkt, das zweifellos durch Chlorwasserstoffabspaltung zwischen mehreren Molekülen des Phenyl-propylchlorids zustande kommt, und dieser extramolekulare Chlorwasserstoff-Austritt wird, wie danach zu erwarten war, beim Phenyl-äthylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_2.Cl$, zur alleinigen Reaktion. Aus Phenyl-amylochlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$, endlich entsteht nicht etwa analog der Bildung des Benzosuberons (III) aus Phenylvaleriansäurechlorid, $C_6H_5.(CH_2)_4.CO.Cl$, Benzosuberan, sondern neben geringen Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs wird im wesentlichen Phenyl-pentamethylen (VI) gebildet, für welches sich so eine recht bequeme Darstellungsmethode ergibt.

Unsere Versuche, die selbstverständlich unter sehr verschiedenen Bedingungen in Bezug auf Temperatur und Lösungsmittel angestellt worden sind, zeigen also, daß eine gesättigte Polymethylenkette $.(CH_2)_x$ nur dann leicht an zwei *ortho*-ständige Kohlenstoffatome des Benzolkerns angegliedert wird, wenn $x = 4$ ist. Der Unterschied gegenüber dem Verhalten der Säurechloride ist nicht etwa dadurch bedingt, daß das Chlor eines Säurechlorids im allgemeinen leichter als das Chlor eines Chloralkyls reagiert — der extramolekulare Chlorwasserstoffaustritt beim Phenyl-äthyl- und Phenyl-propylchlorid und die Phenyl-pentamethylen-Bildung beim Chloramylbenzol erfolgen ja ungemein leicht —, sondern die Tendenz zur Bildung des Benzolünf- und Benzosiebenringes wird eben anscheinend beim Ersatz des Gliedes $>C:O$ durch $>CH_2$ sehr verringert. Ob und wie diese Tendenz wieder ansteigt, wenn in der Polymethylenkette Verzweigungen und Lückenbindungen auftreten, das hoffen wir festzustellen, wenn es uns bei der Weiterbearbeitung des fettaromatischen Gebiets gelungen sein wird, eine zusammenhängende Reihe von ungesättigten und verzweigten Derivaten unserer Stammchloride zu fassen.

Phenyl-äthylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_2.Cl$,

welches wir teils aus käuflichem β -Phenyläthylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_2.OH$, durch vierstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140°, teils aus Benzylcyanid nach dem kürzlich²⁾ von uns mitgeteilten Verfahren gewannen, reagiert, wenn man es in Ligroin oder in Schwefelkohlenstoff löst und die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zusetzt,

¹⁾ A. 376, 271 [1910].

²⁾ B. 44, 2867 [1911].

sehr energisch: einerlei nun, ob das Aluminiumchlorid auf einmal oder portionsweise zugesetzt wird, ob man von Anfang an gut kühlt oder nicht, ob man hinterher bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt oder auf dem Wasserbad erwärmt, man erhält, wenn man die braune Reaktionsmasse mit Eis versetzt und mit Wasserdampf behandelt, im Destillat nur das reine Lösungsmittel. Im Rückstand bleibt eine zähe, rötlich gefärbte Masse, die beim Erkalten allmählich glasig erstarrt, nach dem Waschen mit Wasser sich als ganz frei von Chlor erweist, aber wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln keine völlige Reinigung zuläßt. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther, von denen sie nur spurenweise aufgenommen wird, zeigt sie zwar annähernd eine der Formel $[\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_2\text{H}_4.]$ entsprechende Zusammensetzung, schmilzt aber ganz unscharf und dürfte ein Gemenge mehrerer Verbindungen darstellen, die durch Austritt von Chlorwasserstoff zwischen mehreren Molekülen Phenyläthylchlorid zustande kommen. Daß sich unter diesen das Produkt einer bimolekularen Reaktion — entsprechend der bekannten Anthracenbildung aus Benzylchlorid und Aluminiumchlorid — vorfindet, halten wir bei der Schwierigkeit, mit der sich Achtringe bilden, für wenig wahrscheinlich.

Phenyl-propylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_2)_3.\text{Cl}$,

reagiert mit Aluminiumchlorid mit derselben Energie wie das niedere Homologe, aber ein Teil der Reaktionsmasse verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Nachdem das Übergegangene mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert worden ist, hinterbleibt ein chlorfreies, gelbbraun gefärbtes Öl, dessen Hauptmenge (ca. 10% des angewandten Phenylpropylchlorids) wasserklar bei $170\text{--}180^\circ$ übergeht; der dann noch zurückbleibende, geringe dunkle Rückstand beginnt sich beim weiteren Erhitzen, auch wenn die Destillation im luftleeren Raum vorgenommen wird, zu zersetzen. Die Fraktion $170\text{--}180^\circ$ zeigt vollkommen gesättigten Charakter, riecht deutlich nach Hydrinden und nicht nach Allylbenzol, siedet beim nochmaligen Fraktionieren der Hauptmenge nach bei 176° und ergab auch bei der Analyse Werte, die auf reines Hydrinden schließen lassen. — Das, was zurückbleibt, nachdem das Hydrinden mit Wasserdampf übergetrieben worden ist, stellt ein zähes, chlorfreies, rötliches Öl dar, welches zum Unterschied vom Reaktionsprodukt des Phenyläthylchlorids nicht fest wird, bis auf einen kleinen Rückstand von Äther aufgenommen wird, sich aber bei der Destillation vollständig zersetzt.

Ganz ähnlich dem Phenyl-propylchlorid verhält sich sein — aus Tetrahydrochinolin darstellbares — *o*-Benzamido-Derivat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.(\text{CH}_2)_3.\text{Cl}$; es liefert ein chlorfreies, zähes Produkt,

aus dem durch Verseifung kein *o*-Amidohydrinden gewonnen werden konnte.

Phenyl-butylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$.

Schon der erste, mit einer kleinen Menge des Phenylbutylchlorids unternommene Versuch zeigte uns, daß die Bedingungen für die Ringbildung hier augenscheinlich viel günstiger als bei den niederen Homologen liegen, denn die Hauptmenge des Reaktionsproduktes mit Aluminiumchlorid erwies sich als mit Wasserdampf flüchtig und als gesättigt. Am bequemsten fanden wir es, das Chlorid in der sechsfachen Menge trocknen Petroläthers zu lösen, die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid auf einmal einzutragen und auf schwach siedendem Wasserbad langsam anzuwärmen. Die Reaktion, die in der Kälte nicht in merklicher Weise vor sich geht, wird so in einer keineswegs zu stürmischen Weise eingeleitet und durch weiteres einstündiges Erwärmen zu Ende geführt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil der Reaktionsprodukte, dessen Menge nur etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Butylchlorids entspricht, stellt ein hellgelbes, zähes, nicht destillierbares Öl dar und ließ keine nähere Charakterisierung zu. Der flüchtige Teil, dessen Menge rund 60% beträgt, destilliert, nachdem er in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Äther und Ligroin befreit worden ist, unter 8 mm Druck im wesentlichen bei 74–76° über, bei gewöhnlichem Druck nach nochmaligem Trocknen über metallischem Natrium fast der Hauptmenge nach bei 205°. Die erwartete Zusammensetzung einer Verbindung



wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1512 g Sbst.: 0.5021 g CO_2 , 0.1270 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.53, » 9.40.

Als wir nun aber die Eigenschaften unseres Kohlenwasserstoffs, welcher von vornherein nur als Tetrahydro-naphthalin (V) aufgefaßt werden konnte, mit den dafür von Bamberger und Kitschelt¹⁾ gemachten Angaben verglichen, ergab sich eine unerwartete Diskrepanz: weder konnten wir bei unserem Körper einen »penetranten, naphthalinähnlichen« Geruch wahrnehmen, wie es nach Bamberger und Kitschelt das Reduktionsprodukt des Naphthalins besitzen soll, noch die von diesen beiden Autoren hervorgehobene große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff feststellen, noch endlich die Entfärbung einer sauren Permanganat- und Chloroform-Brom-Lösung in der Kälte

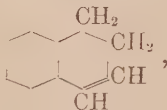
¹⁾ B. 23, 1561 [1890].

beobachten. Im Gegenteil, wir fanden, daß unser Kohlenwasserstoff, wie dies ja auch bei einem Tetrahydronaphthalin eigentlich zu erwarten ist, hydrinden-ähnlich riecht, an der Luft ganz unverändert bleibt, Brom auch nicht spurenweise in der Kälte entfärbt und von Permanganat erst beim längeren Schütteln angegriffen wird. Daß unsere Verbindung ganz rein ist, konnten wir durch die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften stützen, welche ergab:

$$d_4^{20} = 0.9570, \quad n_D^{20} = 1.5370.$$

$$C_{10}H_{12} \text{ [3. Ber. Mol.-Ref. 42.74. Gef. Mol.-Ref. 43.08.}$$

Daß auf der anderen Seite auch die Beobachtungen von Bamberger und Kitschelt völlig korrekt sind, konnten wir leicht feststellen, als wir Naphthalin nach der von ihnen angegebenen Methode reduzierten und die Eigenschaften der bei 205° siedenden Hauptfraktion untersuchten: wir fanden bis auf den Geruch, der uns nur wenig an Naphthalin erinnerte, eine völlige Übereinstimmung mit ihren Angaben und glauben, den Unterschied zwischen den beiden Präparaten darauf zurückführen zu können, daß der durch Reduktion dargestellte Kohlenwasserstoff noch kleine Mengen Dihydro-naphthalin,



enthält.

Dafür sprechen neben seinem ungesättigten Verhalten: 1. Die Analysenresultate (Bamberger und Kitschelt fanden 90.99 C und 8.71 H, und auch wir erhielten weniger wie 9 % H); 2. die Dichte und Lichtbrechung (wir fanden $d_4^{20} = 0.9682$, $n_D^{20} = 1.5516$, woraus sich die Mol.-Refr. zu 43.53 ergibt, und Bamberger und Kitschelt ermittelten das spez. Gewicht bei 17° zu 0.978) und 3. das Resultat der Oxydation mit Permanganat. Während der durch Reduktion des Naphthalins entstehende Kohlenwasserstoff reichliche Mengen *o*-Hydro-zimtcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{(CH}_2\text{)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ ergibt, konnten wir, als wir das Produkt aus Phenylbutylchlorid mit der ganz gleichen Menge Permanganat behandelten, aus der nur ganz langsam sich entfärbenden Flüssigkeit nur eine ganz kleine Menge dieser Säure isolieren.

Phenyl-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$.

Unter ganz denselben Bedingungen wie das Phenylbutylchlorid liefert Phenylamylchlorid mit $AlCl_3$ neben einem zähen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öl (ca. 35 %), welches chlorfrei ist und unter 8 mm von 140° ab kontinuierlich bis über 300° übergeht, ein leicht mit Wasserdampf flüchtiges Produkt (ca. 60 %, welches pfefferminz-

ähnlichen Geruch zeigt und nach gutem Trocknen zunächst in ziemlich weiten Grenzen (85—95° unter 10 mm) übergeht. Die Analyse dieser Fraktion ergab zwar, daß sie sehr genau die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}$ besitzt:

0.1156 g Sbst.: 0.3813 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.29, H 9.71.

Gef. » 89.96, » 9.93.

aber ihre schon durch die Siedetemperatur angedeutete Inhomogenität fand bei der optischen Untersuchung eine Bestätigung. Es wurde nämlich gefunden: $d_4^{20} = 0.9317$ und $n_D^{20} = 1.5236$, woraus sich die Mol.-Refr. zu 47.95 ergibt, eine Zahl, die zwischen den für $C_{11}H_{14}$ 3 und $C_{11}H_{14}$ 4 berechneten Werten (47.36 resp. 49.05), allerdings bedeutend näher an den ersteren, liegt. In der Tat zeigte sich, daß die Fraktion schwach ungesättigt ist und in geringem Grade Permanganat in der Kälte entfärbt. Schüttelt man sie kurze Zeit mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung, treibt dann den Kohlenwasserstoff, der zu ca. 85 % unangegriffen bleibt, mit Wasserdampf über und trocknet gut über Chlorcalcium und dann über Natrium, so erweist er sich als einheitlich. Der Siedepunkt liegt dann in engen Grenzen bei 213—215°, die Zusammensetzung führt wieder zur Formel $C_{11}H_{14}$,

0.1400 g Sbst.: 0.4615 g CO_2 , 0.1243 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.29, H 9.71.

Gef. » 89.90, » 9.93.

und die optische Untersuchung zeigt, daß er gesättigt ist.

$d_4^{20} = 0.9385$, $n_D^{20} = 1.5157$. Mol.-Ref. = 47.19 (ber. für $C_{11}H_{14}$ 3 47.36).

Schon die fast vollständige Übereinstimmung unserer Verbindung in den Eigenschaften mit dem von Borsche und Menz¹⁾ vor vier Jahren auf ganz anderem, umständlichen Wege dargestellten Phenylcyclopentan (VI) machte es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Chlorwasserstoff-Abspaltung beim Phenyl-amylochlorid wider alles Erwarten in dem Sinne verläuft, daß aliphatisch gebundener Wasserstoff mit dem Chlor austritt. Zur sicheren Entscheidung haben wir die Verbindung längere Zeit mit überschüssigem Kaliumpermanganat erwärmt und konnten bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte in der Tat mit Leichtigkeit Benzoesäure, dagegen keine Spur Phthalsäure fassen; Benzosuberan,  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, scheint sich also im Vergleich zum Cyclopentamethylen-Ring so schwer zu bilden, daß

¹⁾ B. 41, 190 [1908].

die Friedel-Craftssche Reaktion hier nach einer neuen, bisher kaum beobachteten Richtung geleitet wird ¹⁾.

Die Bildungstendenz des Phenyl-cyclopentans ist eine so große, daß selbst bei Gegenwart von überschüssigem Benzol Phenylamylchlorid und Aluminiumchlorid fast in derselben Ausbeute wie bei Gegenwart von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff den cyclischen Kohlenwasserstoff (vermengt mit kleinen Mengen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs) liefern; nur stellt in diesem Fall der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil der Reaktionsmasse nicht wie bei Anwendung von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ein in weiten Grenzen siedendes Gemenge von komplizierten Kondensationsprodukten dar, sondern er besteht fast ausschließlich aus einem unter 12 mm von 190—200° siedenden, gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$, der glycerinähnliche Konsistenz besitzt, auch nach mehrere Monate langem Stehen nicht fest wurde und seiner Entstehungsweise nach zweifellos das *sym.* Diphenyl-pentan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot C_6H_5$, ist:

0.1814 g Subst.: 0.6052 g CO_2 , 0.1414 g H_2O .

$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.99, » 8.72.

Bei der Darstellung des Phenyl-cyclopentans ist es natürlich rationeller, in Gegenwart von Benzol zu arbeiten, da das auf anderen Wegen ²⁾ nicht zugängliche, für weitere Umsetzungen zweifellos sehr geeignete Diphenyl-pentamethylen hierbei als Nebenprodukt abfällt. Die Herstellung des Phenyl-cyclopentans selbst ist nach unserem Verfahren bei der Leichtzugänglichkeit des Phenyl-amylchlorids eine so einfache, daß es kaum Schwierigkeiten bieten wird, es auch in größeren Mengen zu bereiten. Daß der Pentamethylen-Ring darin die Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns gegen substituierende Agenzien nicht beeinflußt, haben wir einstweilen durch kleine Reagensglasversuche festgestellt. Genauer untersucht haben wir nur die Nitrierung in Anbetracht der Tatsache, daß es Menz ³⁾ seinerzeit nicht gelungen war, ein wohldefiniertes Nitroprodukt daraus zu erhalten. Wie zu erwarten war und in Übereinstimmung mit einer analogen Beobachtung Kursanoffs ⁴⁾ am Phenyl-cyclohexan, $C_6H_5 \cdot CH < (CH_2)_5$ steht, fanden

¹⁾ Der Verlauf der Reaktion zeigt kaum eine Analogie mit der interessanten, kürzlich gemachten Beobachtung von Darzens (C. r. **150**, 707 [1910]), wonach Acetylchlorid sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an Tetrahydrobenzol anlagert unter Bildung eines gechlorten Ketons, das erst bei sekundärer Chlorwasserstoff-Entziehung Tetrahydro-acetophenon liefert.

²⁾ Insbesondere auch bei der Einwirkung von 1.5-Dichlorpentan und Aluminiumchlorid auf Benzol (J. v. Braun, B. **43**, 2837 [1910].

³⁾ Dissertation, Göttingen 1908.

⁴⁾ A. **318**, 309 [1901].

wir, daß ein Mononitroderivat recht glatt gebildet wird, wenn man die Verbindung unter Eis-Kochsalzkühlung in die vierfache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.47 eintropfen läßt. Durch Wasser wird ein angenehm riechendes, gelbes Öl gefällt, das nach dem Trocknen, etwas Harz hinterlassend, bei 162—169° (13 mm) destilliert und auch bei mehrwöchentlichem Stehen nicht fest wird.

0.1210 g Sbst.:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_9$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.01.

Die Verbindung dürfte im wesentlichen das *p*-Nitroderivat darstellen, dem vielleicht noch ganz geringe Mengen der *ortho*-Verbindung anhaften. Sie wird ein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere aromatische Derivate des Phenyl-cyclopentans bilden.

161. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. V. Über das Dihydro-*p*-indol und das *p*-Indol.

(Mitbearbeitet von W. Gawrilow.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. April 1912.)

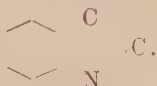
Die Frage, ob es möglich ist, zwei nicht *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzols durch eine Brücke mit einander zu verknüpfen, ist meines Wissens bis jetzt nur in ganz vereinzelt Fällen experimentell in Angriff genommen worden: so vor längerer Zeit¹⁾ von Kipping, welcher ohne Erfolg versucht hat, die Dinatriumverbindung des *p*- und *m*-Xylylen-dimalonsäureesters, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CNa} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, durch Einwirkung von Jod in cyclische Produkte zu verwandeln und ferner aus der *p*- und *m*-Phenylendiessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Anhydride zu erhalten, und im Jahre 1901 von Manoukian²⁾, dem es ebenso wenig gelang, im *p*-Xylylenbromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, die zwei Methylengruppen durch den Rest $>\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ des Anilins oder durch sekundäre Basen mit einander zu verknüpfen. Es entstand so allmählich die Ansicht, daß an einen aromatischen Ring nur in *ortho*-Stellung ein zweiter Ring angegliedert werden kann. Zu einer erneuten Inangriffnahme der Frage, ob nicht doch auch andere als *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzolrings überbrückt werden können, bin ich durch die immer mehr sich befestigende Überzeugung angeregt worden, daß im Gebiete der Ringschließung neben der Gliederzahl so viele andere

¹⁾ B. 21, 28 [1888].

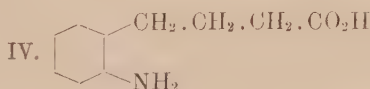
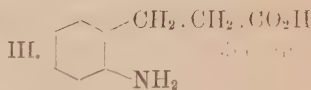
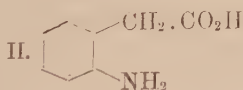
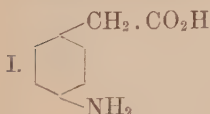
²⁾ B. 34, 2082 [1901].

Faktoren ihre Hand im Spiel haben, daß aus einigen wenigen negativen Versuchen durchaus keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden können, daß vielmehr kleine Änderungen in der zu schließenden Kette und geringe Variationen in den Versuchsbedingungen¹⁾ für die Frage, ob ein gewünschter Ringschluß stattfindet oder nicht, von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Und gerade der Wunsch, ein für derartige Versuche geeignetes Material zu beschaffen, war es, der mich — neben anderen Gesichtspunkten — vor drei Jahren veranlaßt hat, das Gebiet der fettaromatischen Verbindungen einer genaueren Bearbeitung zu unterziehen und nach neuen Darstellungsmethoden darin zu suchen.

Am aussichtsvollsten schien es mir, mit der Untersuchung stickstoffhaltiger Verbindungen zu beginnen; denn nachdem von mir früher gerade in ganz einfachen Fällen der Existenzbeweis für *N*-haltige Ringe mit mehr als sechs Gliedern erbracht worden war²⁾, nachdem sich insbesondere die überraschend leichte Bildung des siebengliedrigen Homohydrocarbostyryls, $C_6H_4 \begin{matrix} (CH_2)_3 \cdot CO \\ \searrow \quad \nearrow \\ \quad \quad NH \end{matrix}$ (über dessen Reduktion zum *O*-freien Imin demnächst berichtet werden soll), gezeigt hatte³⁾, lag es nahe, zu versuchen, die aliphatische Kette dieses *N*-haltigen Ringes zu verkürzen und dafür seinen aromatischen Teil zu verlängern. Die ersten nach dieser Richtung unternommenen und im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten die Synthese gleichfalls siebengliederiger Ringgebilde mit dem Komplex



Daß die *p*-Amino-phenylelessigsäure (I) im Gegensatz zur *o*-Amino-phenylelessigsäure (II), *o*-Amino-hydrozimtsäure (III) und *o*-Amino- γ -phenylbuttersäure (IV) keine intramolekulare Wasserabspaltung er-



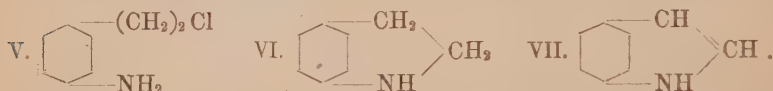
leidet, ist bekannt; das schien mir aber nicht auszuschließen, daß diejenige Reaktion, die nach meinen Erfahrungen mit besonderer Leich-

¹⁾ Vergl. dazu z. B. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ B. 38, 3083 [1905]; 43, 2853 [1910].

³⁾ B. 40, 1834 [1907].

tigkeit zu einem Ring-Imin führt, nämlich die intramolekulare Alkylierung einer offenen, chlorhaltigen Base $[\text{Cl} \cdot \text{X} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{X} \langle \rangle \text{NH}, \text{HCl}]$, doch vielleicht erlauben würde, hier das Ziel zu erreichen. Es mußte demnach versucht werden: 1. ganz reines *p*-Amino- β -chloräthylbenzol (V) darzustellen, 2. zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen es in Dihydro-*p*-indol, wie ich die Base VI kurz nennen will, übergeht, und 3. wenn der gewünschte Ringschluß stattfinden sollte, festzustellen, ob der einmal gebildete *para*-Ring genügend Festigkeit besitzt, um weitere chemische Umwandlungen, insbesondere die Oxydation zum *p*-Indol (VII), zu erleiden.



Die Lösung der Aufgabe in dem geschilderten Umfang ist mir nun nach Überwindung mancher Schwierigkeiten in der Tat geglückt. Das gechlorte *p*-Äthyl-anilin wurde aus β -Chloräthylbenzol, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Nitrierung und Reduktion des $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ erhalten: daß es in der Tat der *para*- und nicht der *ortho*-Reihe angehört, konnte schon daraus geschlossen werden, daß es Barger vor drei Jahren gelungen ist, die gechlorte Nitroverbindung in Hordenin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, zu verwandeln¹⁾; als zweiten Beweis fügte ich den recht glatt sich vollziehenden Übergang des gechlorten Amins V in das aus Tyrosin entstehende²⁾ Tyrosol, $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (*p*), hinzu, und drittens konnte ich feststellen, daß die Salze und Derivate der gechlorten Base verschieden sind von den entsprechenden Verbindungen des *o*- β -Chloräthyl-anilins, , die ich — als Vorarbeit zu dieser Untersuchung — im vergangenen Jahr aus gewöhnlichem Indol gemeinsam mit W. Sobecki³⁾ gewonnen hatte.

Der weniger glatt als in der *ortho*-Reihe sich vollziehende Ringschluß des *p*-Chloräthyl-anilins führt zu einem dem gewöhnlichen Dihydroindol außerordentlich ähnlichen, sekundären Ringimin, dessen Zugehörigkeit zur *para*-Reihe sich dadurch beweisen ließ, daß es rückwärts zum *p*-Chloräthyl-anilin aufgespalten werden konnte. Bei der Oxydation mit Silbersulfat konnte endlich aus dem recht beständigen Dihydro-*p*-indol ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Imin gewonnen werden, welches seiner Entstehung nach kaum anders als *p*-Indol (VII) gedeutet werden kann, das aber wiederum eine so außer-

¹⁾ Soc. **105**, 2193 [1909].

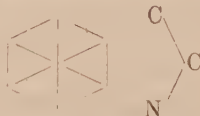
²⁾ F. Ehrlich, B. **44**, 139 [1911].

³⁾ B. **44**, 2158 [1911].

ordentliche Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Indol zeigt, daß ich die Möglichkeit, es sei mit diesem identisch, doch nicht ganz außer Betracht lassen möchte, bis sich nicht Mittel und Wege haben finden lassen, um ähnlich wie beim wasserstoffreicheren Produkt den Sitz der Kette .CH:CH.NH. im Benzolmolekül mit absoluter Sicherheit festzulegen.

Daraus, daß es gelungen ist, mit Hilfe der dreigliedrigen Kette .C.C.N. zwei *para*-ständige Wasserstoffatome des Benzols mit einander zu verbinden, ist man natürlich noch nicht zu der Hoffnung berechtigt, daß das unendlich große Gebiet der *ortho*-ringförmigen, aromatischen Verbindungen eine Wiederholung in der *para*-Reihe zulassen wird; dazu sind die Verhältnisse doch zu verschieden, wie ja schon aus früheren erfolglosen Bemühungen und auch einigen in der vorliegenden Arbeit mitzuteilenden Beobachtungen [Nichtbildung der *para*-Analoge des Cumarans und Chromans aus $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.OH}(p)$ und $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.OH}(p)$] hervorgeht; immerhin ist es wahrscheinlich, daß passend gewählte Versuchsbedingungen in noch weiteren Fällen zur Ringbildung führen können, so daß für die experimentelle Forschung ein recht dankbares Gebiet hier noch offen liegt.

Was an dem Dihydro-*p*-indol und *p*-Indol am meisten auffällt, das ist ihre verblüffende Ähnlichkeit mit den entsprechenden *ortho*-Verbindungen, eine Ähnlichkeit, die in der Kekulé'schen Formulierung des Benzols kaum einen Ausdruck findet. Mehr, wenn auch nicht vollständig gerecht wird ihr die Claus-Armstrongsche Formulierung, namentlich wenn man — abweichend von den letzthin von Willstätter¹⁾ entwickelten Ansichten — wirkliche *para*-Bindungen im Benzolring annimmt und mit dieser Formulierung wird



man sich einstweilen zufrieden geben müssen. Eingehender gedenke ich übrigens bei späterer Gelegenheit auf diese Frage zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

p- β -Chloräthyl-anilin, $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$.

Zum Ausgangspunkt der Arbeit diene reines β -Chloräthylbenzol²⁾, welches in das bereits von Barger³⁾ dargestellte *p*-Nitro- β -chloräthylbenzol übergeführt wurde.

Beim Eintropfen des Chlorids in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 bei -15° erhielt Barger ein unter 18 mm bei $165-179^\circ$ destillierendes Produkt,

¹⁾ B. **44**, 3428 [1911].

²⁾ Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

³⁾ l. c.

dessen höher (175—179°) siedender Teil fest wurde, nach dem Abpressen auf Ton bei 49° schmolz und durch Umwandlung in Hordenin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2$, (die allerdings nur mit recht geringer Ausbeute gelang) als *para*-Verbindung erkannt wurde. In dem nicht festwerdenden, niedriger (165—175°) siedenden Teil vermutete er die Gegenwart des *o*-Nitrokörpers. Unsere eigenen Versuche über die Nitrierung des Chloräthyl-benzols, die zu wiederholten Malen und mit sehr variierenden Mengen Chloräthyl-benzol ausgeführt worden sind, decken sich im allgemeinen mit Bangers Angaben, nur zeigte sich, 1. daß das Siedeintervall des beim Nitrieren erhaltenen Produktes kleinen Schwankungen unterliegt, und 2. daß die *ortho*-Verbindung, wenn man beim Nitrieren die tiefe Temperatur von -15° innehält, nicht in nachweisbarer Menge gebildet wird. Bei den am günstigsten verlaufenen Versuchen lag der Siedepunkt der Gesamtmenge unter 13 mm bei 167—172°, und der bei 170—172° siedende, beim Erkalten vollständig erstarrende Teil betrug annähernd die Hälfte; er zeigte nach gutem Abpressen auf Ton den Schmp. 48° (Banger 49°) und siedete beim nochmaligen Fraktionieren unter 8 mm völlig konstant bei 160°. Bei den ungünstigsten Versuchen fanden wir den Siedepunkt z. B. 158—180° (9 mm), wobei noch ein kleiner Rückstand im Kolben zurückblieb: weder dieser Rückstand (der wahrscheinlich ein klein wenig durch die Dinitroverbindung verunreinigt ist), noch die Fraktion 158—165° wurden fest, die Fraktion 165—180° erstarrte dagegen beim Abkühlen fast vollständig, zeigte den richtigen Schmp. 48°, ihre Menge betrug aber bloß 20—25 %.

Die weiteren Versuche wurden nun ausschließlich mit der einheitlichen festen Nitroverbindung ausgeführt, so daß für die im folgenden beschriebenen weiteren Umwandlungsprodukte schon durch ihre Entstehung eine Beimengung der isomeren *ortho*-Verbindungen ausgeschlossen ist. Dies um so mehr, als wir auch in den niederen, nicht fest werdenden Fraktionen des Nitrierungsproduktes die Gegenwart des *o*-Nitro-chloräthylbenzols nicht nachweisen konnten (vergl. weiter unten). Das in der Seitenkette gechlorte Äthylbenzol schließt sich also in seinem Bestreben, bei tiefer Temperatur nur in *para*-Stellung nitriert zu werden, dem Benzylchlorid an, von dem vor längerer Zeit Strakosch¹⁾ gezeigt hat, daß es bei -15° »fast nur« *p*-Nitrobenzylchlorid liefert, und noch mehr dem γ -Chlorpropylbenzol, welches, wie demnächst gezeigt werden soll, bei -15° keine Spur der *ortho*-Verbindung ergibt, während die chlorfreien Kohlenwasserstoffe selbst bei niedriger Temperatur die Nitrogruppe zum Teil in die *ortho*-Stellung dirigieren.

Die Reduktion des Chloräthyl-nitro-benzols versuchten wir ursprünglich mit Zinn und Salzsäure durchzuführen; wir fanden aber, daß hierbei zum Teil eine mehrmals schon bei Anwendung von Zinn und Salzsäure beobachtete Chlorierung des Benzolkerns stattfindet und

¹⁾ B. 6, 1056 [1873].

man zu einer ganz reinen monogechlorten Base nicht gelangen kann. Leicht läßt sich das Ziel aber mit Zinnchlorür erreichen. Trägt man die Nitroverbindung portionsweise in eine Lösung der 4-fachen Menge Zinnchlorür in der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure ein, erwärmt die allmählich klar werdende Flüssigkeit noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, und versetzt unter sorgfältigster Kühlung mit überschüssiger Natronlauge, so scheidet sich das rohe, etwas campherartig riechende *p*- β -Chloräthyl-anilin als gelbbraunes Öl ab, das sich vollständig in Äther löst. Bei Zimmertemperatur ist die ätherische Lösung ziemlich beständig, denn auch nach 2-tägigem Stehen zeigt sie keine Spur von Trübung; sie verträgt sogar mehrstündiges Trocknen mit Kaliumcarbonat, ohne sich zu verändern. Sobald aber bei höherer Temperatur der Äther abdestilliert oder gar die Base für sich erhitzt wird, treten die weiter unten beschriebenen Umwandlungen ein. Mit Hilfe von Salzsäure kann der ätherischen Lösung des rohen Reduktionsproduktes das einheitliche salzsaure Salz der gechlorten Base entzogen und aus diesem die reine Base in Freiheit gesetzt werden.

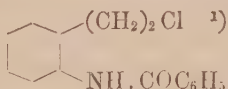
Das Chlorhydrat des *p*- β -Chloräthyl-anilins scheidet sich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure zur ätherischen Lösung in weißer, krystallinischer Form ab und kann direkt abgesaugt werden. Einen kleinen Rest gewinnt man noch durch Konzentrieren der wäßrig-salzsauren Schicht. Die Gesamtausbeute beträgt 40 g aus 50 g Nitrokörper, d. h. etwas über 75 %. Das Salz löst sich in der Kälte nicht ganz leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht dagegen in der Wärme, und scheidet sich aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln ab, die bei 205° schmelzen.

0.2254 g Sbst.: 0.4414 g CO₂, 0.1211 g H₂O. — 0.3178 g Sbst.: 0.4740 g AgCl.

C₈H₁₁NCl₂. Ber. C 50.00, H 5.73, N 36.98.

Gef. » 49.78, » 6.01, » 36.88.

Fast identisch in Bezug auf Löslichkeit und Form der Krystalle erweist sich das Salz der isomeren *o*-Chloräthyl-base, das aus *o*-Dihydroindol durch Aufspaltung zum *o*- β -Chloräthyl-benzanilid



und Verseifung dieses letzteren (durch 6-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 120°) gewonnen wurde. Sein Schmelzpunkt fällt sogar mit dem der *para*-Base vollständig zusammen (205°); daß die Salze trotzdem verschieden sind, merkt man sehr leicht an der

¹⁾ Vergl. B. 44, 2158 [1911].

Mischprobe: Das durch etwas *ortho*-Salz verunreinigte salzsaure *p*- β -Chloräthyl-anilin sintert bereits bei 150° und ist bei 160° geschmolzen.

Etwas größer erweisen sich die Differenzen zwischen den beiden Reihen bei den Platinsalzen und bei den Benzoylverbindungen.

Das Platinsalz der *para*-Base fällt als orangeroter Niederschlag aus, löst sich in heißem Wasser leicht und ohne Zersetzung auf und krystallisiert beim Erkalten in feinen, roten Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0.3418 g Sbst.: 0.0915 g Pt.

$(C_8H_{11}NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.09. Gef. Pt 26.77.

Das *o*-Platinsalz hingegen ist zwar auch in kaltem Wasser kaum löslich, zersetzt sich aber sofort, sobald man versucht, es aus warmem Wasser umzukrystallisieren. Es schmilzt bei 195°; ein Gemisch der beiden Salze schwärzt sich bei 170° und ist bei 190° geschmolzen.

Die aus Dihydroindol dargestellte Benzoyl-Verbindung des *o*- β -Chloräthyl-anilins schmilzt bei 120°. Wenn man das salzsaure Salz der *para*-Base in Wasser löst, unter guter Kühlung Alkali zusetzt und mit Benzoylchlorid schüttelt, so scheidet sich das *p*- β -Chloräthyl-benzanilid in fester, weißer Form ab; es ist in Alkohol etwas leichter als die *ortho*-Verbindung, sehr schwer in Ligroin löslich und kann aus Äther-Ligroin leicht rein in Form von miteinander verwachsenen Nadeln erhalten werden.

0.1123 g Sbst.: 0.2849 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.2236 g Sbst.: 0.0971 g AgCl.

C₁₅H₁₄NOCl. Ber. C 69.36, H 5.27, Cl 13.73.

Gef. » 69.19, » 5.50, » 13.83.

Es schmilzt 8° höher als die *ortho*-Verbindung, nämlich bei 128°. Ein Gemisch der beiden Verbindungen erweicht dagegen bereits bei 103° und ist bei 105° geschmolzen.

Bei Kenntnis dieser Tatsachen war es nun leicht nachzuweisen, daß die bei der Darstellung des *p*-Nitro-chloräthyl-benzols erhaltenen niedriger siedenden Fraktionen keine *o*-Nitroverbindungen enthalten und ihren flüssigen Zustand anderen geringen Verunreinigungen — vielleicht kleinen Mengen von Chloräthylbenzol — verdanken. Wenn man sie nämlich in der oben beschriebenen Weise reduziert, erhält man stets ein salzsaures Salz vom Schmp. 205° und eine Benzoylverbindung vom Schmp. 128°, die wohl eine Schmelzpunktsdepression mit den entsprechenden Verbindungen der *ortho*-Reihe, gar keine dagegen mit denen der *para*-Reihe geben.

Von den Salzen des *p*-Chloräthyl-anilins haben wir noch das Pikrat dargestellt, das sich durch große Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol auszeichnet und bei 155° schmilzt.

0.1805 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

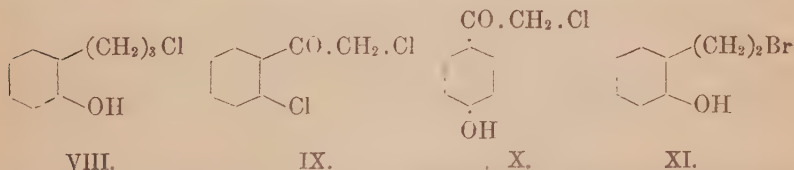
C₈H₁₀NCl.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 43.69, H 3.38.

Gef. » 43.30, » 3.50.

p-β-Chloräthyl-phenol, Cl.(CH₂)₂.C₆H₄.OH.

Wie oben bemerkt, ist es Barger nur mit einer ganz schlechten Ausbeute gelungen, vom Chloräthyl-nitro-benzol zum Hordenin zu gelangen. Unsere Absicht, mit etwas besserer Ausbeute ein zweites, bestimmt der *para*-Reihe angehörendes Derivat, nämlich das Ehrlichsche Tyrosol, zu erhalten, führte uns zunächst zu dem den Chloräthyl-anilin entsprechende Phenol, dessen Verhalten, ganz unabhängig von den im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Versuchen, den Beweis lieferte, daß unsere Verbindungen frei von Körpern der *ortho*-Reihe sind.

Wird das salzsaure *p*-Chloräthyl-anilin unter sehr guter Kühlung mit Alkali versetzt, die abgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt und zur ätherischen Lösung verdünnte Schwefelsäure gegeben, so scheidet sich teils in der wäßrigen, teils in der ätherischen Schicht das Sulfat der Base in krystallinischer Form ab. Um eine reine wäßrige Lösung des Salzes zu erhalten, ist es am einfachsten, den Äther, ohne das Salz zu filtern, direkt durch Erwärmen zu vertreiben: in dem Maße wie er sich verflüchtigt, geht das Salz in Lösung, Man setzt nun noch etwas Schwefelsäure zu, erhitzt bis fast zum Sieden und läßt unter Rühren eine Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) zutropfen. In bekannter Weise scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein oben aufschwimmendes braunes Öl ab, während die schwefelsaure Lösung ziemlich farblos bleibt. Im Gegensatz zum *o*-Chlorpropylphenol¹⁾ (VIII), und zu den *o*-Oxy-chlor-acetophenonen²⁾ mit dem Komplex IX, und analog zu den *p*-Oxy-chlor-acetophenonen (X),



ist das neugebildete Phenol mit Wasserdampf ganz außerordentlich schwer flüchtig und läßt sich, im Gegensatz zum *o*-Chlorpropylphenol, im Vakuum, ohne auch nur spurenweise Chlorwasserstoff abzuspalten, destillieren. Das mit Äther aufgenommene und mit Natriumsulfat getrocknete Rohprodukt geht unter 10 mm im wesentlichen bei 156—165° als gelbes Öl über, zum Schluß kommt bis 170° noch ein kleiner Nachlauf; dann steigt die Temperatur schnell bis über 200°, und es bleibt im Kolben ein nicht destillierbarer, harziger, schwarzer Rückstand, ganz ähnlich wie bei der Darstellung von *o*-Chlorpropyl-

¹⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 850 [1905].

²⁾ Fries und Finck, B. 41, 4271 [1908].

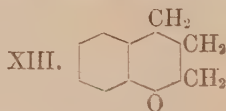
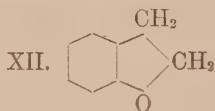
phenol aus *o*-Chlorpropyl-anilin. Das Übergegangene siedet beim nochmaligen Destillieren, ohne daß sich durch Chlorwasserstoff-Abspaltung die geringsten Manometerschwankungen bemerkbar machen, unter 10 mm bei 158—163° und stellt eine gelbe, nicht festwerdende Flüssigkeit von schwachem Geruch dar. Die Ausbeute beträgt 8 g aus 12 g Chloräthyl-anilinchlorhydrat, d. h. 80% der Theorie, sie ist also viel größer als beim Übergang von Chlorpropylanilin in das zugehörige Phenol (rund 50%).

0.2045 g Sbst.: 0.4579 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — 0.2472 g Sbst.: 0.2240 g AgCl.

C₈H₉OCl. Ber. C 61.34, H 5.75, Cl 22.68.

Gef. » 61.07, » 5.98, » 22.40.

Während das *o*-β-Bromäthyl-benzol (XI) nach Versuchen von Störmer und Kahlert¹⁾ und das *o*-γ-Chlorpropyl-phenol nach J. v. Braun und Steindorff²⁾ nur im ersten Augenblick sich in wäßrigen Alkali klar lösen, dann aber sofort unter Trübung die mit Wasserdampf flüchtigen cyclischen Oxyde XII resp. XIII (Cumaran und



Chroman) abscheiden, verhält sich unser gechlortes Phenol ganz anders: in Natronlauge löst es sich ohne Rückstand zu einer rotgelben Flüssigkeit, und die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur lange Zeit klar; auch auf dem Wasserbade ist zunächst keine Veränderung wahrzunehmen; erst nach etwa 1/2 Stunde beginnt sich eine Trübung bemerkbar zu machen, und es setzt sich ein fester Körper ab, dessen Abscheidung erst nach längerem Erwärmen eine vollständige wird. Treibt man Wasserdampf durch die ganz geruchlose Flüssigkeit, so verflüchtigt sich gar nichts; im Rückstand bleibt ein amorpher, fester, gelb-roter Körper, der chlorfrei ist, sich in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löst, nach dem Auskochen mit Alkohol und Chloroform recht unscharf über 120° schmilzt und wahrscheinlich dadurch zustande kommt, daß mehrere Komplexe — O. C₆H₄.(CH₂)₂ — zusammentreten. In ganz analysenreiner Form ließ sich die Verbindung nicht fassen. — Daß *o*-Chloräthyl-phenol in dem von uns dargestellten chlorhaltigen Phenol nicht enthalten ist, daß also auch unser Chloräthyl-anilin ganz frei von der *ortho*-Verbindung ist, das wird in Übereinstimmung mit den Angaben des vorhergehenden Abschnitts durch die eben geschilderten Versuche in ganz sicherer Weise bestätigt. Befremdend mag

¹⁾ B. 34, 1806 [1901].

²⁾ l. c.

es auf den ersten Blick erscheinen, daß bei der großen Analogie, die sonst zwischen dem Ringschluß stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen besteht, das *p*-Cumaran (das der *ortho*-Verbindung sehr ähnlich sein müßte) sich im Gegensatz zum Dihydro-*p*-indol nicht fassen lassen. Eine, wenn nicht Erklärung, so doch Analogie dazu findet sich im übernächsten Abschnitt, in dem wir zeigen, daß auch die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Chloräthylanilin, die beim schwachen Erwärmen der Base für sich in großem Umfang stattfindet, vollständig ausbleibt und durch die extramolekulare ersetzt wird, sobald bei Gegenwart von Alkali gearbeitet wird. Es ist daher einstweilen noch zweifelhaft, ob es gelingen wird, Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, die den Ringschluß in der sauerstoffhaltigen *para*-Reihe zulassen werden.

Ganz ähnlich dem *p*- β -Chloräthylphenol verhält sich, wie wir flüchtig erwähnen möchten, das γ -Produkt, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (*p*), das in analoger Weise aus γ -Phenyl-propylchlorid aufgebaut werden kann und gemeinsam mit anderen γ -gechlorten Verbindungen in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll: es siedet, ohne ein Spur Chlorwasserstoff abzuspalten, und geht mit Alkali in ein festes hochschmelzendes Produkt von der empirischen Zusammensetzung des Chromans, aber von viel höherem Molekulargewicht über.

Synthese des Tyrosols, $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (*p*).

Das leicht in größerer Menge darzustellende β -Chloräthylphenol läßt sich in sehr einfacher Weise durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl, in das interessante, von F. Ehrlich¹⁾ durch Vergärung des Tyrosins mit Hefe entdeckte *p*- β -Oxyäthylphenol (Tyrosol) überführen. Man erhitzt das gechlorte Produkt mit der doppelten Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats und der dreifachen Menge Eisessig 4 Stunden zum gelinden Sieden, setzt zu der dunklen Masse Wasser, äthert die braungefärbte Acetyl-Verbindung aus und erwärmt mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit etwas überschüssiger Natronlauge. Die dunkelrote, fast klare, alkalische Lösung wird von ganz geringen Verunreinigungen filtriert, deutlich sauer gemacht, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt, mit Natriumcarbonat übersättigt und mit Äther mehrere Mal ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers ein beim Erkalten völlig zu einem Haufwerk kleiner Nadeln erstarrendes, bräunlich gefärbtes Öl. Seine Ausbeute betrug beim fünfmaligen Ausschütteln mit Äther 60% (auf das Chloräthylphenol bezogen) und wird sich sicher bei Anwendung

¹⁾ l. c.

eines Extraktionsapparates, über den wir leider nicht verfügten, noch steigern lassen.

Nach dem Reinigen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin zeigte das Produkt den richtigen Schmelzpunkt (93°) des Tyrosols.

0.2378 g Sbst.: 0.6051 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.40, » 7.51.

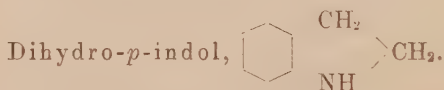
Es besaß dessen charakteristisch bitteren Geschmack und lieferte mit Benzoylchlorid die von Ehrlich beschriebene, bei 111° schmelzende Dibenzoyl-Verbindung.

0.2154 g Sbst.: 0.6018 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 76.20, » 5.45.

Die Synthese des Tyrosols ergänzt wegen der guten Ausbeute, mit der sie gelingt, wie schon einleitend bemerkt, in sehr erwünschter Weise die Überführung des Chloräthyl-nitrobenzols in das Hordenin.



Wenn man aus dem salzsauren *p*-Chloräthylanilin die chlorhaltige Base mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, mehrere Stunden mit Kaliumcarbonat trocknet und den Äther bei gewöhnlicher Temperatur absaugt, so hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das sich fast ohne Trübung in Äther löst, die reine, bei 128° schmelzende Benzoylverbindung liefert und demnach so gut wie unverändertes Chloräthyl-anilin darstellt. Versucht man es aber zu destillieren, so findet sehr bald, nachdem die Temperatur über 100° gestiegen ist, auch im Vakuum, eine Umwandlung in eine feste, amorphe, in Äther und Wasser unlösliche Masse statt. — Etwas ganz Ähnliches fanden wir, als wir die Base mit wäßriger Kalilauge behandelten: sie verwandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine zähe, chlorfreie, rötlichgelb gefärbte Masse und enthält gar keine mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile: ein intramolekularer Chlorwasserstoffaustritt scheint also unter diesen Bedingungen in nachweisbarem Umfang nicht einzutreten. Wir konnten ihn erst erzielen, als wir einerseits das Alkali ganz weglassen, und andererseits durch Verdünnen der Base mit Äther dafür Sorge trugen, daß die Einwirkung mehrerer Moleküle auf einander möglichst verhindert wird. Wir fanden es am zweckmäßigsten, die Base in der

etwa zwanzigfachen Menge Äther zu lösen, diesen auf dem Wasserbade langsam abzudestillieren und, nachdem sich der allergrößte Teil verflüchtigt hatte, $\frac{1}{2}$ Stunde auf ca. 80° zu erwärmen. Beim Abkühlen in Eis erstarrt dann der Kolbeninhalt zu einer von etwas Öl und Äther durchtränkten Krystallmasse, die man mit Äther verreibt und scharf absaugt (A.). Das Filtrat liefert, wenn es in derselben Weise behandelt wird, eine zweite, etwas dunkler gefärbte und klebrige Abscheidung (B.) und das Filtrat von dieser endlich eine noch geringere Menge (C.).

Bei einer vierten Wiederholung wird nach dem Verdunsten des Äthers, in dem sich allmählich die Produkte des nicht intramolekularen Chlorwasserstoffaustritts angereichert haben, nur noch eine zähe, zur weiteren Reinigung ungeeignete, dunkle Masse erhalten.

Die Menge von A beträgt in der Regel 25% vom Gewicht des angewandten Chloräthyl-anilins, A, B und C zusammen machen 50—60% aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung in der Kälte nicht ganz leicht löst, läßt sie sich rein weiß erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 217° und zeigt genau den Chlorgehalt des zu erwartenden salzsauren Dihydro-*p*-indols.

0.1959 g Sbst.: 0.1805 g AgCl.

C_8H_9NH, HCl . Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.73.

Das daraus mit Alkali in Freiheit gesetzte Dihydro-*p*-indol selbst siedet unter 15 mm völlig konstant bei 107° , bei gewöhnlichem Druck ganz wie die *ortho*-Verbindung bei 228 — 230° , zeigt denselben Geruch und stellt eine farblose, sich an der Luft schnell braun färbende Flüssigkeit dar.

0.1210 g Sbst.: 0.3572 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 15.4 ccm N (20° , 756 mm).

C_8H_9N . Ber. C 80.67, H 7.56, N 11.76.

Gef. » 80.51, » 7.79, » 11.87.

Wie der Siedepunkt, so zeigen auch Dichte und Lichtbrechung des Dihydro-*o*- und -*p*-indols sehr naheliegende Werte; für die *ortho*-Verbindung wurde nämlich gefunden: $d_4^{20} = 1.069$, $n_D^{20} = 1.5923$, für die *para*-Verbindung: $d_4^{20} = 1.0685$, $n_D^{20} = 1.5996$.

Die Salze, die Benzoylverbindungen und die quartären Jodmethyle zeigen, wie bei den offenen gechlorten Basen, große Ähnlichkeit im Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen, ergeben aber bei Mischproben z. T. sehr deutliche Schmelzpunkts-Depressionen: Das bisher noch nicht beschriebene Chlorhydrat des Dihydro-*o*-indols

schmilzt nur 2° höher (219°), wie das der *p*-Base, ist aber in Alkohol leichter löslich.

0.1032 g Sbst.: 0.0939 g AgCl.

C_8H_8NH, HCl . Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.51.

Ein Gemisch der beiden Salze beginnt bei 212° an zu sintern und schmilzt bei 214—215°.

Das Platindoppelsalz der *p*-Base erhält man als gelbe, in Wasser unlösliche Fällung; es schwärzt sich oberhalb von 200° und schmilzt bei 211° unter Aufschäumen.

0.1574 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

Ber. Pt 30.1. Gef. Pt 30.36.

Ganz ähnlich verhält sich und schmilzt das Salz der *o*-Base; ein Gemisch der beiden schwärzt sich von 195° ab und ist bei 205° geschmolzen.

Das Pikrat der *p*-Base, welches wie das der *o*-Base in Alkohol schwer löslich ist, krystallisiert daraus in feinen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 177°:

0.1229 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$C_8H_9N, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48.28, H 3.45.

Gef. » 48.02, » 4.06,

während der Schmelzpunkt des Pikrats der *o*-Base bei 174° liegt. Das Gemisch verflüssigt sich unscharf zwischen 166° und 170°.

Das in der üblichen Weise dargestellte quartäre Jodmethylat der *p*-Base krystallisiert aus Alkohol, worin es sich kalt schwer löst, in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 189°.

0.2350 g Sbst.: 0.2014 g AgJ.

$C_8H_8N(CH_3)_2J$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.31.

Das analoge Produkt der *ortho*-Reihe:

0.1309 g Sbst.: 0.1122 g AgJ.

$C_8H_8N(CH_3)_2J$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.33,

schmilzt bei 192°; ein Gemisch der beiden sintert kurz über 180° und ist bei 187° geschmolzen.

Die *para*-Benzoylverbindung endlich, die in Alkohol ebenso leicht löslich ist, wie die früher schon beschriebene, bei 118° schmelzende *ortho*-Benzoylverbindung, zeigt den Schmp. 115°:

0.1209 g Sbst.: 0.3569 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_8H_8N.CO C_6H_5$. Ber. C 80.72, H 5.83.

Gef. » 80.51, » 6.09,

und bei einem Gemisch der beiden sinkt der Schmelzpunkt auf ca. 100°.

Endlich sei noch zur Charakteristik des Dihydro-*p*-indols erwähnt, daß seine Benzolsulfoverbindung — ganz so wie der *o*-Base — in Alkohol schwer löslich ist — und entsprechend der sekundären Natur des Amins von Alkali gar nicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°, also wiederum sehr nahe dem der *ortho*-Reihe (133°).

0.1452 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₈H₈N.SO₂C₆H₅. Ber. C 64.87, H 5.02.

Gef. » 64.71, » 5.30.

Daß nun das aus dem *p*-Chloräthyl-anilin dargestellte cyclische Produkt in der Tat der *para*-Reihe angehört, daß beim Ringschluß nicht etwa eine Umlagerung stattgefunden hat, ließ sich leicht durch Behandlung der Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid zeigen. Verfährt man in genau derselben Weise, wie dies für das Benzoyl-dihydro-*o*-indol gezeigt worden ist, so erhält man — und zwar in noch besserer Ausbeute als dort, nämlich zu 60% — ein festes, chlorhaltiges Aufspaltungsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, dann aus Äther-Ligroin bei 128° schmolz, die Zusammensetzung eines Chloräthyl-benzanilids besaß:

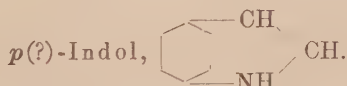
0.2453 g Sbst.: 0.6226 g CO₂, 0.1195 g H₂O.

C₁₅H₁₄NO Cl. Ber. C 69.36, H 5.27.

Gef. » 69.22, » 5.27,

und keine Schmelzpunktsdepression beim Vermischen mit dem reinen *p*-Chloräthyl-benzanilid, wohl aber mit der *ortho*-Verbindung zeigte. Man kann nach alledem nichts anderes annehmen, als daß man es in der Tat mit dem hydrierten *p*-Indol zu tun hat.

Einmal gebildet, ist der Dihydro-*p*-indol-Ring von recht großer Beständigkeit: wir haben die Base bis zu 6 Stunden mit konzentrierter Salzsäure auf 180° erhitzt und konnten beim Eindampfen des Rohrinhalts unverändertes cyclisches Amin (in Form des salzsauren Salzes) wiedergewinnen.



Wird das Dihydro-*p*-indol genau so wie es vor Jahren Tafel und Kann¹⁾ für die hydrierten Indole der *ortho*-Reihe gezeigt haben, mit Kieselgur und Silbersulfat vermischt und aus einem Kölbchen destilliert, so findet energische Reaktion unter Schwefeldioxyd-Entwicklung statt, und es destilliert neben Wasser ein dunkelgelbes Öl über, das sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zum Teil löst. Das Ungelöste wird bald fest, und man erhält es, wenn man es in Äther aufnimmt, die Lösung mit verdünnter Säure ausschüttelt und den Äther verdunsten läßt, in fast farbloser Form. Die Ausbeute ist weit geringer als in der *ortho*-Reihe, denn sie beträgt nur 15%. Nach dem Abpressen auf Ton wird die Verbindung schneeweiß und

¹⁾ B. 27, 826 [1894].

schmilzt bei 51°, während gewöhnliches Indol am selben Thermometer bei 52° schmolz. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht, als die Verbindung, die ganz so wie das gewöhnliche Indol in Alkohol und Äther spielend leicht löslich war, aus Petroläther umkrystallisiert wurde.

0.1298 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

C₈H₇N. Ber. C 82.05, H 5.98.

Gef. » 81.78, » 6.09.

Nicht nur die Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt sind bei der neuen Verbindung mit denen des *o*-Indols fast identisch, sondern es zeigte sich, daß ein Gemisch der beiden Körper ohne merkliche Depression bei 51–53° schmolz und daß die Fichtenholz-Färbung nicht den geringsten Unterschied erkennen ließ. Ferner zeigte sich, daß das Pikrat des neuen Körpers sich genau so in roten Nadeln in alkoholischer Lösung abschied, wie das gewöhnliche Indolpikrat, genau so schwer löslich in kaltem Benzol war und bei 174–175° schmolz, während das Indolpikrat am selben Thermometer den Schmp. 175–176° zeigte. Allerdings war an einem Gemisch der beiden eine deutliche, wenn auch kleine Depression zu erkennen, denn es verflüssigte sich unscharf zwischen 170° und 174°.

Was endlich den Geruch des neuen Indolkörpers betrifft, so fanden wir ihn entschieden angenehmer, blumiger, als an zwei Proben von gewöhnlichem Indol, wir möchten aber auf diesen Unterschied zunächst noch keinen besonderen Wert legen, da ja die Provenienz des Indols für seinen Geruch sehr maßgebend ist¹⁾.

Alles in allem ist es schwer zu sagen, ob das Oxydationsprodukt des unzweifelhaft zur *para*-Reihe gehörenden Dihydroindols noch wirklich derselben Reihe angehört, oder ob bei der Wasserstoffentziehung eine Umlagerung zur *ortho*-Reihe stattgefunden hat. Gegen die letztere Annahme spricht die Beständigkeit des einmal gebildeten *para*-Ringes, dafür das sonst kaum verständliche Zusammenfallen der Eigenschaften. Die definitive Entscheidung, zu der eine recht große Menge Material notwendig sein wird, hoffen wir erst in einiger Zeit zu treffen.

Hrn. Dr. H. Deutsch, der sich einer sorgfältigen Nachprüfung der vorstehend beschriebenen Versuche unterzogen hat, sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

¹⁾ Vergl. Hesse, B. 32, 2611 [1899].

162. S. Kostytschew: Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Zuckergärung.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Botanischen Laborat. des Technolog. Instituts in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 23. März 1912.)

Es ist bisher kein einziges intermediäres Produkt der Alkoholgärung bekannt, welches die Konstitution der Kohlenhydrate nicht besitzt, und vor allem eine Methylgruppe enthält. Buchner und Meisenheimer¹⁾ hatten zwar eine intermediäre Bildung von «Milchsäure oder Brenztraubenaldehyd angenommen, diese Hypothese wurde jedoch in der Folge von den Verfassern selbst widerlegt und aufgegeben²⁾. Alsdann wurde von Boysen-Jensen³⁾, sowie Buchner und Meisenheimer²⁾ die Ansicht entwickelt, daß Dioxy-aceton ein intermediäres Produkt der Zuckervergärung vorstellt; hierdurch wird aber jedenfalls der Mechanismus des Gärungsprozesses garnicht aufgeklärt, da Dioxyaceton noch immer ein typisches Kohlenhydrat ist. Außerdem sind neuerdings wichtige Einwände gegen die »Dioxy-aceton-Theorie« seitens A. v. Lebedew⁴⁾ und Slator⁵⁾ erhoben worden. W. Löb⁶⁾ nimmt an, daß zunächst eine vollkommene Zertrümmerung der Zuckermoleküle unter Bildung von Formaldehyd stattfindet; diese primäre Phase ist also, seiner Meinung nach, als eine »Auflösung der Aldolbindungen« aufzufassen.

Es ist tatsächlich die Annahme sehr plausibel, daß eine Spaltung von Hexosen unter Bildung von Aldehyden zustande kommt; es erscheint aber als kaum wahrscheinlich, daß eine derartige Spaltung so weit fortschreitet, wie es W. Löb voraussetzt. Die Bildung von Kohlendioxyd könnte dann in der Weise erklärt werden, daß durch Eingreifen der Cannizzaroschen Reaktion unbeständige Carboxylgruppen entstehen.

In der Hoffnung, die etwa gebildeten Aldehyde durch Polymerisation vor der weiteren Verarbeitung zu schützen, habe ich Versuche ausgeführt, in denen fermentative Alkoholgärung in Gegenwart von

¹⁾ Buchner und Meisenheimer, B. **37**, 417 [1904], **38**, 620 [1905].

²⁾ Buchner und Meisenheimer, B. **43**, 1773 [1910].

³⁾ Boysen-Jensen, Botanische Berichte **26**, 666 [1908].

⁴⁾ A. v. Lebedew, C. r. **153**, 136 [1911].

⁵⁾ Slator, B. **45**, 43 [1912].

⁶⁾ W. Löb, Bio. Z. **12**, 78, 466 [1908]; **17**, 132, 343 [1909]; **20**, 516 [1909]; **22**, 103 [1909]; **23**, 10 [1909]; **26**, 231 [1910]; Z. El. Ch. **13**, 511 [1907].

geringen Mengen von Zinkchlorid in Gang gesetzt war. Für diese Versuche wurden käufliches Hefanol und Traubenzucker bezw. Rohrzucker verwendet; als Antiseptikum benutzte ich Toluol.

Bereits die ersten Versuche ergaben das merkwürdige Resultat, daß sehr geringe Mengen von ZnCl_2 die CO_2 -Produktion des Hefanols außerordentlich stark hemmen. Die hemmende Wirkung von ZnCl_2 übertrifft bedeutend diejenige von CaCl_2 , die bereits von E. Buchner¹⁾ hervorgehoben worden war. Wenn man nun die in Gegenwart von ZnCl_2 vergorenen Zuckerlösungen nach Ablauf von 3–4 Tagen unter Eiskühlung destilliert, so zeigt das Destillat scharfe Aldehydreaktionen, während die in Gegenwart von CaCl_2 oder ohne Salzzusatz vergorenen Zuckerlösungen Destillate liefern, welche gar keine oder nur ganz schwache Aldehydreaktionen aufweisen. Auch bei der Selbstgärung des Hefanols in Gegenwart von ZnCl_2 sind keine Aldehydreaktionen zu verzeichnen.

Dieses Ergebnis zeigt, daß in Gegenwart von ZnCl_2 eine Anbäufung der Aldehyde stattfindet. Es scheint also, daß durch Anwendung der soeben beschriebenen Methode eine Isolierung der intermediären Gärungsprodukte ermöglicht wird. Von den flüchtigen Aldehyden scheint nur Acetaldehyd vorhanden zu sein; das Destillat färbt sich intensiv blau nach Zusatz von Nitroprussidnatrium-Lösung und Diäthylamin und liefert nach Zusatz von *p*-Nitrophenylhydrazin²⁾ das charakteristische reine *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds. Die Ausbeute hängt in hohem Grade von dem Verhältnis der angewandten Mengen von Hefanol, Zucker, Wasser und Zinkchlorid ab. Nähere Angaben darüber werde ich in der ausführlichen Publikation mitteilen, welche in der »Zeitschrift für physiologische Chemie« erscheinen soll. An dieser Stelle will ich nur den Umstand hervorheben, daß namentlich die nötige Menge von ZnCl_2 für verschiedene Hefanolpräparate von 0.1 g zu 0.3 g auf je 10 g Hefanol schwankt und für ein jedes Hefanolpräparat durch Vorversuche ermittelt werden muß.

Folgender Versuch kann als eine Illustration der Bildung von Acetaldehyd bei der fermentativen Alkoholgärung dienen; derartige Versuche habe ich immer mit positivem Resultate ausgeführt.

20 Gärkölbchen mit je 10 g Hefanol, 10 g Rohrzucker, 0.25 g ZnCl_2 , 50 ccm Wasser und 0.5 ccm Toluol wurden 4 Tage ruhig stehen gelassen; dann wurde der Inhalt sämtlicher Kölbchen ver-

¹⁾ E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn, Zymasegärung, S. 167 [1903].

²⁾ Bamberger, B. **32**, 1806 [1899]; E. Hyde, ebenda, S. 1813.

einigt und unter Eiskühlung abdestilliert. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis etwa $\frac{1}{5}$ der Flüssigkeit in die Vorlage überging; das erhaltene Destillat wurde auf dieselbe Weise noch einmal abdestilliert. Das letzte Destillat lieferte eine intensiv rote Färbung mit fuchsin-schweflicher Säure und intensiv blaue Färbung mit Nitroprussidnatriumlösung und verdünnter Lösung von Diäthylamin. Letztere Reaktion ist nur für Acetaldehyd charakteristisch. Nach Zusatz einer klar filtrierten Lösung von 1.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 40-proz. Essigsäure fiel sofort ein krystallinischer, goldgelber Niederschlag von Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon aus; er wurde nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt, mit Wasser mehrmals ausgewaschen, dann in absolutem Alkohol gelöst, durch Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden, abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.4917 g.

Die Substanz schmolz bei 127.5° , während ein aus reinem Acetaldehyd dargestelltes Präparat von *p*-Nitrophenylhydrazon den Schmp. 128.5° zeigte. Die Analyse lieferte folgende Resultate.

0.1217 g Sbst.: 0.2414 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.0954 g Sbst.: 19.1 ccm N (19° , 766 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46.
Gef. » 54.10, » 5.58, » 23.59.

Beachtenswert ist der Umstand, daß Formaldehyd bei der vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung auch in Spuren nicht auftritt. Eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds wurde von Grafe¹⁾ beschrieben. Versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen einer 1-proz. Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, die man an der Eprovettenwand zufließen läßt, so bildet sich bei Gegenwart von Formaldehyd an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten sofort ein grüner Niederschlag. Diese Probe ist namentlich bei negativem Ausfall sehr beweisend, da ihre Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt; die genannte Reaktion wurde aber von den auf obige Weise erhaltenen Destillaten niemals geliefert. Dagegen hatten die Destillate immer saure Reaktion, obschon die Destillation unter gewöhnlichem Druck und ohne Zusatz von Schwefelsäure ausgeführt worden war. Eine vorläufige Prüfung der Destillate ergab, daß Reaktionen auf Ameisensäure mit positivem Erfolg ausfallen. Ein einwandfreier Nachweis der Ameisensäure ist jedoch nicht erbracht worden.

¹⁾ Grafe, Österr. Bot. Ztschr. 1906, Nr. 8.

Die neuerdings veröffentlichten interessanten Untersuchungen von C. Neuberg¹⁾ zeigen, daß beträchtliche Mengen von Acetaldehyd aus Brenztraubensäure und Oxalessigsäure durch lebende und getötete Hefe gebildet werden. Ob auch in meinen Versuchen eine intermediäre Bildung von α -Ketosäuren erfolgt, bleibt vorläufig dahingestellt; diese Frage kann nur durch quantitative Bestimmungen der Bilanz des Gärungsvorganges beantwortet werden. Weitere Untersuchungen über Zuckergärung in Gegenwart von ZnCl_2 möchte ich mir vorbehalten.

Ist nun Acetaldehyd ein intermediäres Produkt oder ein Nebenprodukt der Alkoholgärung? Der bei der Spiritusfabrikation auftretende Aldehyd ist wohl nur ein Produkt der Oxydation des Äthylalkohols. Die Art und Weise der Bildung von Acetaldehyd in meinen Versuchen deutet aber darauf hin, daß in diesem Falle eine primäre Aldehydbildung anzunehmen ist.

Schade²⁾ hat schon längst darüber berichtet, daß durch Einwirkung von verdünnten Alkalien eine Zuckerspaltung unter Bildung von Acetaldehyd und Ameisensäure hervorgerufen wird. Bei der Zymasegärung könnte dann eine weitere Umwandlung in Äthylalkohol und Kohlensäure erfolgen, und zwar in der Weise, daß Ameisensäure wegen der ihr eigenen Aldehydeigenschaften mit Acetaldehyd im Sinne der Cannizzaroschen Reaktion reagierte oder den Acetaldehyd direkt reduzierte, wie es Schade anzunehmen scheint. Die experimentellen Ergebnisse von Schade wurden durch eine Nachprüfung seitens Buchner, Meisenheimer und Schade³⁾ nicht bestätigt; da aber die Wirkung der Fermente mit derjenigen der Alkalien doch nicht identisch ist, so bleibt das Schema



in Bezug auf die Hefegärung jedenfalls nicht widerlegt. In neuester Zeit haben nun Franzen und Steppuhn⁴⁾ Bildung und Verarbeitung von Ameisensäure bei der Hefegärung beobachtet. Vorstehend wurde erwähnt, daß ich ebenfalls eine Andeutung auf Bildung von Ameisensäure erhielt, und zwar namentlich in dem Falle, wo die Reaktion zwischen Ameisensäure und Acetaldehyd durch Polymerisation des Aldehyds gehemmt werden sollte.

¹⁾ C. Neuberg und A. Hildesheimer, *Bio. Z.* **31**, 170 [1911]; C. Neuberg und L. Tir, ebenda, **32**, 323 [1911]; C. Neuberg und L. Karczag, ebenda, **36**, 60, 68, 76 [1911].-

²⁾ Schade, *Ph. Ch.* **57**, 1 [1906].

³⁾ Buchner, Meisenheimer und Schade, *B.* **39**, 4217 [1906].

⁴⁾ Franzen und Steppuhn, *B.* **44**, 2915 [1911]; *H.* **77**, 129 [1912].

Versuche über Bildung von Äthylalkohol aus Acetaldehyd habe ich bereits eingeleitet. Das Vorkommen eines so reaktionsfähigen Stoffes bei der alkoholischen Gärung und folglich auch bei Sauerstoffatmung der Pflanzen scheint aber auf jeden Fall von Wichtigkeit zu sein. Nach den interessanten Untersuchungen von A. Bach¹⁾ ist Acetaldehyd ein Koferment der Reduktasen; andererseits liefert die Autoxydation des Acetaldehyds ein Koferment für die pflanzlichen Peroxydasen.

**163. L. Tschugaeff und W. Fomin:
Über isomere Thujylalkohole und Thujene.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Universität St. Petersburg.]
(Eingegangen am 13. April 1912.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns die Vermutung ausgesprochen²⁾, daß im gewöhnlichen, durch Reduktion des (käuflichen) Thujons erhältlichen Thujylalkohol keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von wenigstens zwei stereoisomeren Spielarten vorliege. Dieser Schluß wurde aus dem Verhalten des Thujylxanthogenates, $C_{10}H_{17}.O.CS.S.CH_3$, gezogen, von welchem sich ein Teil als außerordentlich leicht zersetzlich, ein anderer dagegen als verhältnismäßig stabil erwies. Vom ersteren leiten sich linksdrehende (α), vom zweiten dagegen rechtsdrehende (β) Thujene ab. Diesen Beobachtungen, welche später von Kondakow³⁾ und Skworzow bestätigt und durch einige neuere Angaben ergänzt worden sind, konnten wir neuerdings die Feststellung der Tatsache hinzufügen, daß die α - und die β -Modifikationen des Thujens, die wir für strukturisomer halten, bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz zu bicyclischen Thujanen⁴⁾ führen, welche, nach ihren Eigenschaften zu urteilen, wohl als strukturidentisch angesehen werden können.

Bei weiterer Verfolgung der betreffenden Untersuchung haben wir durch fraktionierte Zersetzung des Roh-Thujylxanthogenates eine

¹⁾ A. Bach, Bio. Z. **31**, 443 [1911]; **33**, 282 [1911]; **38**, 154 [1912].

²⁾ L. Tschugaeff, B. **33**, 3120 [1900]; **34**, 2279 ff. [1901]; **37**, 1481 [1904]; ferner: Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe, Moskau 1903.

³⁾ Seit 1902. Vergl. Ch. Z. **1902**, 720; J. pr. [2] **67**, 573 [1903]; **69**, 176 [1904]; **Ж.** **42**, 497 [1910].

⁴⁾ L. Tschugaeff und W. Fomin, C. r. **151**, 1058 [1910].

Reihe Thujen-Präparate erhalten¹⁾ können, deren physikalische Eigenschaften eine mit der steigenden Zersetzungstemperatur parallel verlaufende stufenweise Abänderung erkennen ließen.

Von einer großen Anzahl diesbezüglicher Versuche seien hier nur einige beispielsweise tabellarisch zusammengestellt (Tabelle I).

Tabelle I.

Nr.	Temperatur der Zersetzung	d_4^{20}	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
1	138°	0.8285	— 13.37°	— 19.70°	— 29.63°	— 42.44°	3.17
2	150°	—	+ 32.25°	+ 34.99°	+ 42.24°	+ 48.86°	1.51
3	175°	0.8240	+ 104.79°	+ 136.76°	+ 180.95°	+ 225.54°	2.15
4	175–230° ²⁾	—	+ 114.9°	+ 147.8°	+ 195.8°	+ 243.5°	2.12

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß man durch fraktionierte Zersetzung das Drehungsvermögen der extremen Parteien in hohem Maße steigern kann, indem aus den am leichtesten zersetzbaren Anteilen des Xanthogenates vorzugsweise linksdrehendes Thujen und aus den besonders stabilen Anteilen stark rechtsdrehende Thujene entstehen³⁾.

Als wir auf diesen Fall die von dem einen von uns⁴⁾ vorgeschlagene optische Untersuchungsmethode anwandten, indem wir unter willkürlicher Voraussetzung, daß die Thujen-Fractionen von maximaler Links- bzw. Rechts-Drehung (1 und 4) einheitliche Substanzen seien, deren Gehalt in den mittleren Fractionen berechneten, erhielten wir stark voneinander abweichende Resultate, je nachdem Drehungsgrößen von einer bestimmten Wellenlänge⁵⁾ oder die entsprechenden Dispersionskoeffizienten⁶⁾ zur Rechnung benutzt wurden.

Diese Ergebnisse führen uns zum Schlusse, daß die fraglichen Thujen-Gemische jedenfalls aus mehr als zwei optisch verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sein müssen.

¹⁾ Über diese Versuche ist von dem einen von uns (im Mai 1911) in der Sitzung der Russ. Physik.-chemischen Gesellschaft berichtet worden.

²⁾ Wegen der sehr kleinen Menge der Fraction 4 konnte nur der Drehungswinkel, nicht aber das spezifische Gewicht bestimmt werden. Zur Berechnung der Werte von $[\alpha]$ wurde deshalb $d = 0.824$ angenommen, was wohl von der Wirklichkeit nicht allzu stark abweicht.

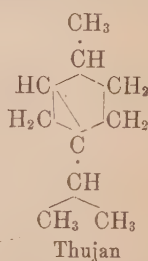
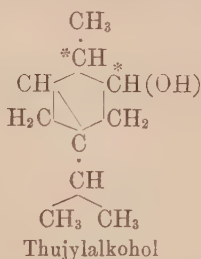
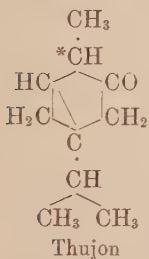
³⁾ Unlängst (*ZK.* 42, 497) hat I. Kondakow ein Thujenpräparat beschrieben, das $[\alpha]_D = +109.1^\circ$ zeigte. Es wurde durch fraktionierte Oxidation eines mit Hilfe der Xanthogenreaktion erhaltenen Rohthujens als Rückstand erhalten.

⁴⁾ Ph. Ch. 76, 469 [1911].

⁵⁾ a. a. O., S. 481, Formel 3.

⁶⁾ a. a. O., S. 481, Formel 2.

Die Möglichkeit der Bildung einer größeren Anzahl isomerer Thujene ergibt sich nun unmittelbar aus stereochemischen Betrachtungen, wenn man sich die Leichtigkeit vergegenwärtigt, mit welcher sich die durch O. Wallachs schöne Untersuchungen erwiesene gegenseitige Inversion der beiden stereoisomeren (α und β) Thujone vollzieht, die bekanntlich auf verschiedener Orientierung von CH_3 und H um das mit * bezeichnete C-Atom des Thujons beruht, und dann



andererseits auch die Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms beim Übergang vom Thujon zum Thujylalkohol erwägt. Es liegt hier ein System mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen vor, das zur Bildung von 4 stereoisomeren Thujylalkoholen führen kann (unter Voraussetzung, daß die stereochemische Konfiguration der übrigen Teile des Thujonmoleküls unverändert bleibt). Von diesen letzteren lassen sich aber zwei strukturisomere Thujene ableiten, welche ihrerseits in je zwei stereoisomeren Formen auftreten können.

Um die Verhältnisse zwischen den isomeren Thujenen und den entsprechenden Alkoholen klarzulegen, lag es nahe, die Spaltung des Roh-Thujylalkohols in seine mutmaßlichen Bestandteile auszuführen.

Zu diesem Zwecke haben wir uns der Phthalsäureester-Methode bedient, welche in letzter Zeit namentlich von Pickard und Kenyon¹⁾ zur Spaltung racemischer Gemische angewandt worden ist und hierbei ausgezeichnete Dienste leistete.

Es muß hier erwähnt werden, daß in einer soeben erschienenen interessanten Arbeit Paolinis²⁾, die uns leider im Original nicht zugänglich war, eine teilweise Lösung dieser Aufgabe enthalten ist. Der italienische Forscher isolierte einen stark drehenden Bestandteil ($[\alpha]_D = +114.67^\circ$) des Roh-Thujylalkohols, indem er den entsprechenden sauren Phthalsäureester wiederholter Krystallisation unterwarf. Dieses Verfahren ist aber zu zeitraubend und gibt nur kleine Ausbeuten. Man erhält bei weitem günstigere Resultate, wenn man den sauren Phthalsäureester (zu dessen Darstellung wir auf eine Toluollösung des Kaliumtertiäramylates Roh-Thujylalkohol und dann

¹⁾ Soc. 99, 45 [1911].

²⁾ C. 1911, II, 690.

Phthalsäureanhydrid einwirken ließen) zunächst an Cinchonin bindet, das erhaltene Salz 3—4-mal aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich durch Hydrolyse mit Kalilauge und Abtreiben mit Wasserdampf den reinen Alkohol isoliert. Wir erhielten auf diese Weise ein Präparat, das ein um ca. 2° höheres Drehungsvermögen besaß als der Alkohol von Paolini:

d_4^{20}	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
0.9187°	+ 92.74°	+ 116.93°	+ 148.70°	+ 178.75°	1.93

Die Mutterlaugen, die nach der Abscheidung des krystallinischen Cinchoninsalzes hinterblieben, wurden auf freien Phthalsäureester verarbeitet und mit diesem letzteren verschiedene Proben ausgeführt. Es erwies sich als zweckmäßig, ihn an Strychnin zu binden. Man erhält auf diese Weise ein außerordentlich schwer lösliches Salz, das sich durch Krystallisation aus heißem Isobutylalkohol reinigen läßt. Nach 2 maligem Umkrystallisieren wurde der freie Alkohol auf übliche Weise regeneriert. Er erwies sich unerwarteterweise als ein fester Körper, der nach einer Destillation in vacuo durch Abpressen auf Ton gereinigt wurde. Er zeigte den Schmp. 28° und erwies sich als linksdrehend:

Lösungsmittel Toluol; C = 35.98°; t = 20°.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
— 7.32°	— 9.12°	— 11.38°	— 13.74°	1.84

Die beiden isomeren Thujylalkohole wurden durch aufeinander folgende Einwirkung von Kaliumtertiäramylat, von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in die entsprechenden Xanthogenate, $C_{10}H_{17}.O.CS.S.CH_3$, übergeführt und diese letzteren fraktionierter Zersetzung unterworfen.

Der rechtsdrehende Alkohol lieferte ein sehr unbeständiges Xanthogenat, das sich bereits bei 138° (Siedepunkt des käuflichen Xylols) mit der größten Leichtigkeit zersetzte. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur in 3 Stadien durchgeführt, indem man jedesmal ca. $\frac{1}{3}$ der gesamten Menge zersetzte.

Die flüchtigen Produkte wurden mit Wasserdampf entfernt, mit Kalilauge gewaschen und schließlich über Natrium destilliert, das zurückbleibende Xanthogenat aber getrocknet und von neuem der

Temperatur von 138° ausgesetzt. Die drei auf solche Weise erhaltenen Thujen-Fractionen zeigten fast genau untereinander übereinstimmende Eigenschaften, und zwar gingen sie ganz konstant bei 151° (759 mm Druck) über. Höchstwahrscheinlich liegt in diesem Kohlenwasserstoff das reine α -Thujen vor. Dafür wurden folgende Konstanten ermittelt: $d_4^{20} = 0.8301$, $n_D^{20} = 1.45150$, woraus sich die Molekularrefraktion $MR = 44.16$ und das dem Trimethylenring¹⁾ entsprechende Inkrement 0.62 berechnet.

Der Kohlenwasserstoff ist bedeutend stärker linksdrehend als die früher aus unreinem Thujylalkohol darstellbaren α -Thujenpräparate.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
— 26.57°	— 37.20°	— 53.78°	— 72.29°	2.53

Dagegen gehen die Werte der Dispersionskoeffizienten K mit steigendem Reinheitsgrade des α -Thujens allmählich zurück, und zwar ist die obige Zahl 2.53 die kleinste von den sämtlichen, bisher beobachteten Werten von K linksdrehender Thujene.

Aus dem linksdrehenden Thujylalkohol erhielten wir ein Xanthogenat, das sich durch größeren Beständigkeitsgrad auszeichnete. Es wurde bei der Temperatur des siedenden Anilins (183°) zersetzt, und zwar wurden zwei Thujenfraktionen aufgefangen. Die Menge der ersten Fraktion war leider zu klein, um die Reinigung und Ermittlung der physikalischen Konstanten zuzulassen. Die zweite, größere Fraktion ging größtenteils bei 147° (739 mm Druck) über und erwies sich als stark rechtsdrehend.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
+ 85.92°	+ 110.78°	+ 148.66°	+ 179.61°	2.09
$d_4^{20} = 0.8208$; $n_D^{20} = 1.44708$; $MR = 43.33$.				

Das Inkrement für den Trimethyleuring beträgt somit 0.79.

Nach dem niedrigen Siedepunkt und spezifischen Gewicht, vor allem aber nach der Drehungsrichtung zu urteilen, dürfte in diesem Kohlenwasserstoff β -Thujen vorliegen, über dessen Einheitlichkeitsgrad sich vor der Hand nichts Bestimmtes aussagen läßt.

¹⁾ L. Tschugaeff, B. **33**, 3118 [1900]; G. J. Östling, Soc. **101**, 457 [1912].

Wir sind damit beschäftigt, größere Mengen des krystallinischen *l*-Thujylalkohols darzustellen, um die Natur des entsprechenden Thujens klarzustellen. Andererseits sollen Versuche angestellt werden, um die übrigen Isomeren des Thujylalkohols zu isolieren und die Zersetzung der entsprechenden Xanthogenate zu verfolgen. Daß im Roh-Thujylalkohol wenigstens noch eine dritte isomere Modifikation vorhanden sein muß, geht bereits aus der Tatsache mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß in den Mutterlaugen vom schwer löslichen *l*-thujyl-phthalsäuren Strychnin noch erhebliche Mengen leicht löslicher Strychninsalze zurückbleiben.

Die Resultate der in dieser Mitteilung kurz beschriebenen Versuche lassen sich vorläufig dahin zusammenfassen, daß sich wenigstens zwei stereoisomere Thujylalkohole im gewöhnlichen Roh-Thujylalkohol vorfinden. Von ihnen ist der eine, zuerst von Paolini beschriebene, flüssig und rechtsdrehend, der andere fest und linksdrehend. Mit Hilfe der Xanthogen-Reaktion läßt sich aus dem ersteren ein linksdrehendes, allem Anschein nach einheitliches Terpen, das α -Thujen, darstellen. Von dem festen Isomeren leitet sich dagegen ein wesentlich verschiedenes, rechtsdrehendes β -Thujen ab, dessen Individualität vorläufig als fraglich bezeichnet werden muß.

St. Petersburg, im März 1912.

164. E. Wedekind und F. Ney: Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischen Kohlenstoff. II¹⁾.

(44. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

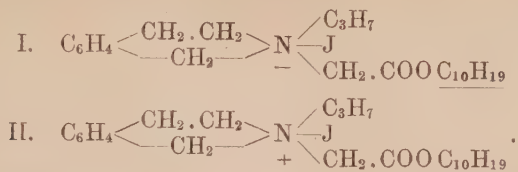
(Eingegangen am 16. April 1912.)

Vor einiger Zeit berichteten¹⁾ wir über die Isolierung eines weiteren Paares von stereoisomeren Ammoniumsalzen in der Reihe der *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester²⁾. Es handelte sich um die beiden *N*-Propylderivate. Auf Grund der polarimetrischen Konstanten und der Ergebnisse der Selbstverseifung mittels Silberoxyd — das Salz mit der höheren Drehung lieferte nach Abstoßung des kohlenstoffaktiven Restes ein linksdrehendes Betain, das Salz mit der kleineren Drehung ein

¹⁾ Vergl. 37. Mitteilung, B. **42**, 2138 [1909].

²⁾ Vergl. E. und O. Wedekind, 31. Mitteilung, B. **41**, 456 ff. [1908].

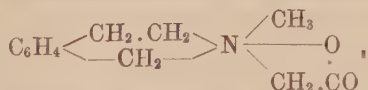
rechtsdrehendes Betain — konnten die Isomeren auf die folgenden beiden Symbole (I und II) verteilt werden:



Die beiden Jodide erwiesen sich als ziemlich gleich beständig; eine Umlagerung konnte ebensowenig wie bei dem zuerst beschriebenen Paar — den *N*-Äthylabkömmlingen — beobachtet werden.

Wir haben nunmehr die Untersuchung vervollständigt, indem wir die homologen Salze — soweit sie überhaupt zugänglich waren — dargestellt haben. Hierbei sollte hauptsächlich der Einfluß der homologen Radikale auf die Stabilität der Stereoisomeren studiert werden in der Erwartung, ein Salz zu finden, das sich in die stabilere Form umlagern läßt, lediglich unter dem Einfluß bestimmter Medien, da energische Einwirkungen durch Erhitzung oder stark wirkende Agenzien bei diesen relativ zersetzlichen Salzen nicht in Betracht kommen. Diese Hoffnung hat sich auch, wie vorweg genommen sei, erfüllt. Daneben war unser Augenmerk auf das Verhalten der Betaine gerichtet, die nach den bisherigen Beobachtungen eine überraschend schnelle Autoracemisation erleiden und bisher nicht in reinem Zustande gefaßt werden konnten.

Die erste Lücke in dieser Reihe war das Anfangsglied. Die Einwirkung von Jodessigsäure-*l*-menthylester auf *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin hat der eine von uns schon vor einiger Zeit untersucht. Das erhaltene quartäre Ammoniumjodid läßt sich auf keine Weise in Isomere zerlegen; es ist ein einheitliches Salz, dem in chloroformischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -31.2^\circ$ zukommt. Durch Abstoßung des Mentholrestes nach der früher beschriebenen Methode konnte das zugehörige Betain,



rein und in fester krystallinischer Form gewonnen werden, was in anderen Fällen nicht möglich war. Dieses Betain erwies sich aber unter allen Umständen als inaktiv. Das Ausbleiben der Stereoisomerie in diesem Falle steht in gutem Einklange mit Beobachtungen von M. Scholtz¹⁾, wonach für das Auftreten von Stereoisomeren bei

¹⁾ B. 41, 2005 [1908].

Verbindungen, die asymmetrischen Stickstoff und asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, das Vorkommen einer Methylgruppe in dem betreffenden Molekül hinderlich ist und zwar gleichgültig, ob das Methyl direkt am asymmetrischen Stickstoffatom haltet oder als Substituent im heterocyclischen Ring. Auch hier wird der Zusammenhang derselbe sein, zumal da die außerordentliche Beweglichkeit der Methylgruppe am Stickstoffatom aus früheren Untersuchungen bekannt ist¹⁾. Das eine der beiden zu erwartenden Isomeren ist also so labil, daß es überhaupt nicht existenzfähig ist bzw. während der Trennungsversuche in die stabile Form umgelagert wird.

Die beiden nächsten Salze — die stereoisomeren Äthyl- und *n*-Propylabkömmlinge — haben, wie schon erwähnt, gleiche Stabilitätsverhältnisse.

Um weiter den Einfluß des Gruppengewichtes kennen zu lernen, haben wir zunächst einige homologe *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinoline dargestellt und zwar die Isopropyl-, Allyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und *n*-Octylbasen; die Ausbeute an Allyl- und Isobutylbase ist indessen so schlecht, daß auf eine Untersuchung der entsprechenden quartären Salze verzichtet werden mußte.

Der *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester tritt in zwei isomeren Formen auf, wie der *n*-Propylabkömmling. Der Unterschied in den Zersetzungspunkten beträgt 15°, die Differenz im spezifischen Drehungsvermögen 27.6°. Hier fand sich die erste Andeutung für eine Umlagerung der labilen Form und zwar in alkoholischer Lösung. Ungünstiger lagen die Verhältnisse bei dem *n*-Butyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester; hier konnten zwar auch zwei isomere Salze (mit einer Drehungsdifferenz von 11.1°) isoliert werden, aber das niedrig schmelzende Jodid erwies sich als so labil — es wird in Gegenwart von Aceton leicht in die stabile Form umgelagert —, daß es nicht genauer untersucht werden konnte.

Der rohe *N*-Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester lieferte eine Hauptfraktion, die sich weiterhin in zwei Salze mit der Schmelzpunktsdifferenz 7° und der Drehungsdifferenz 32.5° zerlegen ließ. Eine Komplikation, die durch die Anwesenheit geringer Mengen von zwei weiteren Salzen — hervorgerufen durch eine aktive Verunreinigung des verwendeten Amyljodides — entstanden war, ließ sich infolge der günstigen Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse glücklich überwinden (vergl. experimentellen Teil).

¹⁾ Vergl. Wedekind und Fröhlich, B. 36, 1160 [1903]; H. O. Jones, Soc. 87, 1821; Jones und Hill, Soc. 91, 2083.

Das Umlagerungsphänomen ist hier sehr gut zu beobachten: das höher schmelzende Salz wandelt sich in alkoholischer Lösung in das niedrig schmelzende isomere Salz um. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemperatur so langsam, daß der Vorgang polarimetrisch verfolgt werden kann. Das ungetrennte Gemisch der beiden isomeren Salse ($[\alpha]_D = -8.2^\circ$) läßt sich durch Stehenlassen der alkoholischen Lösung innerhalb weniger Stunden völlig in das stabile, niedrig schmelzende Salz ($[\alpha]_D = -26.3^\circ$) überführen. Die Umwandlung des reinen hochschmelzenden Salzes in die stabile Form ist mit einer Umkehrung des Drehungsvorzeichens verbunden¹⁾.

Größere Schwierigkeiten machte die Aufarbeitung des rohen *n*-Octyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters; eine umständliche Fraktionierung gestattete zwar die Isolierung zweier Salze mit der Drehungsdifferenz 6.2° , aber die Trennung blieb offenbar eine unvollkommene, so daß auf die Beobachtung von Umlagerungserscheinungen einstweilen verzichtet wurde. Bemerkenswerterweise treten hier keine Unterschiede in den Zersetzungspunkten auf, was aber durchaus nicht gegen das Vorliegen von Isomerie spricht, wie aus Beobachtungen anderer Art in einer später zu veröffentlichenden Arbeit hervorgeht.

Die hier kurz skizzierten Tatsachen lassen sich dahin zusammenfassen, daß in der besprochenen Reihe ein Maximum der Stabilität der isomeren Paare für die zuerst untersuchten Äthyl- und Propylsalze besteht; mit Verzweigung der Kette bzw. mit Erhöhung des Gruppengewichtes sinkt die Beständigkeit der einen Konfiguration, und zwar ist die Umlagerungsgeschwindigkeit von der Natur des Mediums abhängig. Bei dem Methylderivat ist dieselbe unmeßbar schnell²⁾.

Einige kurze theoretische Erörterungen sind wohl schon bei dem jetzigen Stand der Untersuchung angezeigt. Eine Betrachtung der Umlagerungserscheinungen an der Hand der optischen Beobachtungen lehrt zunächst, daß jedesmal ein Salz mit rechtsdrehendem Ammoniumkomplex, welches die labile Form darstellt, in ein solches mit linksdrehendem Stickstoff umgewandelt wird, entsprechend dem Schema:



¹⁾ Diese interessanten Phänomene sollen baldigst kinetisch in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Medium usw. untersucht werden.

²⁾ Eine exakte Beziehung zur Natur der Radikale bzw. zum Gruppengewicht besteht offenbar nicht.

Die beiden Salze — als Ganzes betrachtet — sind keine Antipoden¹⁾; die Umlagerung führt also nicht zu einem dem racemischen Zustande entsprechenden Gleichgewicht. Vielmehr ist der Einfluß des linksdrehenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Mentholrest so vorherrschend, daß der Ammoniumkomplex in eine Schraubenrichtung gedrängt wird, welche der Linksdrehung entspricht. Je nach der Natur der beteiligten Radikale wird also überhaupt nur die Form



entstehen, oder die gleichzeitig entstandene labile Form $\text{N} + \dots \text{C} -$ wandelt sich — je nach den äußeren Umständen — mehr oder weniger schnell in die stabile Modifikation um. Der erste Fall ist für den nur in einer Form bekannten Methyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester anzunehmen, dessen Drehwert ($[\alpha]_{\text{D}} = -31.2^{\circ}$) gut zu den Drehwerten der stabilen homologen Salze paßt, wie aus der weiter unten abgedruckten Tabelle zu ersehen ist. Dieses Salz müßte also linksdrehenden Stickstoff enthalten, der allerdings infolge der großen Racemisationsgeschwindigkeit des Betains nicht direkt nachweisbar ist. Der zweite Fall trifft für die Isopropyl-, *n*-Butyl- und Isoamylderivate zu. Bei den früher beschriebenen isomeren Äthyl- und *n*-Propylsalzen bewirken diese Gruppen eine relative Stabilität der Form $\text{N} + \dots \text{C} -$; aber wahrscheinlich existieren Bedingungen, unter denen der ihr innewohnende labile Charakter erkennbar, d. h. die Umwandlungsgeschwindigkeit meßbar wird.

Ein direkter Beweis für das Vorhandensein eines linksdrehenden Ammoniumkomplexes in den stabilen Salzen ist deren Überführung in linksdrehende Betaine. Will man diesen Nachweis für die früher untersuchten Äthyl- und Propyl-Salze nicht gelten lassen, weil der Stabilitätsunterschied der beiden Formenpaare noch nicht experimentell erkannt ist, so muß man ihn doch für die beständige Modifikation des Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters anerkennen, welche aus der labilen Form durch Isomerisation entsteht. Das stabile Isoamylderivat liefert nämlich nach Abstoßung des Mentholrestes ein linksdrehendes Betain; daß dieses wirklich stickstoffaktiv ist, zeigt die spontan eintretende, schnelle Drehungsabnahme (0.21° in 20 Minuten).

¹⁾ Es sei hier an die Umlagerungen in der Zuckergruppe und speziell an einen Ausspruch Emil Fischers erinnert: »Alle bisherigen Erfahrungen in der Zuckergruppe bestätigen zwar die Anschauung, daß zu jeder optisch-aktiven Substanz ein optisch entgegengesetztes Isomeres existiert, welches sich mit dem ersteren zu einer inaktiven Verbindung vereinigt, aber das letztere scheint nur für die Asymmetrie des ganzen Moleküls, nicht für diejenige des einzelnen Kohlenstoffatoms zu gelten«; vergl. B. 23, 2624 [1890].

Eine andere Frage ist es natürlich, ob wir in den isomeren Paaren die reinen Symbole $N + \dots C -$ und $N - \dots C -$ vor uns haben. Abgesehen von den Schwierigkeiten, eine vollkommene Trennung zu erreichen, wird man wohl annehmen dürfen, daß vor allen Dingen die labilen Formen — abgesehen von dem Äthyl- und *n*-Propylsalz — eben infolge ihrer Unbeständigkeit unkontrollierbare Mengen der stabilen Modifikation enthalten. Aber auch der Form $N - \dots C -$ könnten geringe Mengen der labilen Form beigemischt sein, da nicht gesagt ist, daß die Umlagerung unter den gegebenen Bedingungen immer ganz vollständig verläuft. Die Unterschiede in der Stabilität sind natürlich auch von Einfluß auf die Mengenverhältnisse, in denen die isomeren Salze entstehen.

Eine Umlagerung analoger Art konnte übrigens in einem Falle M. Scholtz¹⁾ feststellen. Das niedrig schmelzende *N*-Äthyl-benzylconiiniumjodid ($[\alpha]_D = +21.2^\circ$) läßt sich durch Erhitzen in das höher schmelzende Jodid ($[\alpha]_D = +31.2^\circ$) überführen. Auch hier geht die labile Form $N - \dots C +$ in die stabile Form $N + \dots C +$ über und zwar unter dem Einfluß des rechtsdrehenden Kohlenstoffatoms.

In nachstehender Tabelle, welcher die obigen Erörterungen zugrunde gelegt sind, haben wir die Eigenschaften der isomeren Salzpaare zusammengestellt:

<i>N</i> -Alkyl- tetrahydro- sochinolin	Jodid mit rechtsdrehendem Ammoniumkomplex					Jodid mit linksdrehendem Ammoniumkomplex			
	Lös- lich- keit	Zer- setzungs- punkt	$[\alpha]_D$	$[M]_D$		Lös- lich- keit	Zer- setzungs- punkt	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Methyl . .	—	—	—	—	—	130—131°	—31.25°	—147.25°	
Äthyl . . .	1 ²⁾	155°	—17.54°	— 85.07°	s ²⁾	183°	—44.87°	—217.7°	
<i>n</i> -Propyl . .	s	189°	—23.18°	—115.73°	1	169°	—31.69°	—158.23°	
Isopropyl . .	s	146—148°	—12.54°	— 62.6°	1	161—163°	—40.12°	—200.28°	
<i>n</i> -Butyl . .	1	140—141°	—18.1°	— 92.89°	s	155—156°	—29.2°	—149.86°	
Isobutyl . .	s	164—165°	+ 6.4°	+ 33.74°	1	156—158°	—26.1°	—137.61°	
<i>n</i> -Octyl . .	1	169—170°	—14.96°	— 85.17°	s	169—170°	—21.16°	—120.7°	

Aus der Tabelle geht hervor, daß die größten Drehungsunterschiede denjenigen isomeren Salzen zukommen, welche eine verzweigte Kette enthalten. Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die Differenzen im Drehvermögen und in den Zersetzungspunkten geringer³⁾.

¹⁾ Vergl. B. 38, 596 [1905].

²⁾ 1 = leichter löslich, s = schwerer löslich.

³⁾ Es scheinen noch weitere Regelmäßigkeiten vorhanden zu sein; dieselben werden aber wohl erst hervortreten, wenn die in der homologen Reihe noch bestehenden Lücken ausgefüllt sein werden.

Für die merkwürdige schnelle Autoracemisation der aktiven Betaine läßt sich einstweilen noch keine Erklärung geben. Eine thermische Dissoziation, wie bei den optisch-aktiven Ammoniumhaloidsalzen, kann jedenfalls nicht in Betracht kommen¹⁾. Vielleicht handelt es sich hier um eine echte Racemisation (Permutation der Radikale).

Endlich ist noch die Frage aufzuwerfen, ob Isomeriefälle der geschilderten Art auch bei Verwendung von anderen Tertiärbasen sich bemerkbar machen. Andeutungen hierfür wurden früher beim Methyl-isobutyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester gefunden²⁾. Wir haben daher das Verhalten einiger asymmetrischer Tertiärbasen der Fettreihe gegen Jodessigsäure-menthylester geprüft; es handelte sich um folgende, bisher nicht beschriebene Amine:

Methyl-äthyl-benzyl-amin, Methyl-*n*-propyl-benzyl-amin, Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin, Äthyl-isopropyl-benzyl-amin, Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin und Äthyl-isobutyl-benzyl-amin.

Die beiden erstgenannten Basen lieferten keine festen oder krystallisierbaren Quartärsalze. Mit Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin hingegen entsteht das erwartete Jodid, $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_7H_7)(CH_2 \cdot CO_2 C_{10}H_{19})N \cdot J$, in krystallisierter Form. Auch scheinen die von der Theorie verlangten Isomeren darin vorhanden zu sein, da die einzelnen Fraktionen deutliche Unterschiede in den Zersetzungspunkten und in den Drehwerten zeigten; ein regelmäßiger Gang war aber nicht zu konstatieren, so daß von einer wirklichen Trennung Abstand genommen werden mußte. Offenbar sind die Löslichkeitsunterschiede zu gering.

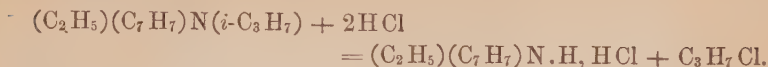
Mit Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin erhielten wir ebenfalls das normale Additionsprodukt in fester Form. Das Salz machte aber bei der Fraktionierung einen einheitlichen Eindruck; jedenfalls konnte ein Isomeres nicht aufgefunden werden. Mit Silberoxyd erfolgt Abspaltung von Menthol wie bei den Tetrahydroisochinolin-Derivaten; das in der Lösung enthaltene Betain war inaktiv.

Eine eigenartige abnorme Reaktion zeigten die beiden Basen mit verzweigter Kette bei der Einwirkung von Jodessigsäure-menthylester; unter Abstoßung des Isopropyl- bzw. Isobutylrestes entstand nämlich jodwasserstoffsäures Äthyl-benzyl-amin. Die verzweigten Gruppen müssen in diesen Basen — wohl aus sterischen Gründen — sehr locker an den Stickstoff geknüpft sein, denn bei dem Versuch, die salzsauren Salze darzustellen, erhält man ebenfalls unter Ab-

¹⁾ Auch der Ionenzustand kann nicht in Betracht kommen, da das bisher isolierte Betain ein sehr schlechter Leiter des Stromes ist.

²⁾ E. und O. Wedekind, B. **41**, 461 [1908].

spaltung von Isopropyl- bzw. Isobutylchlorid ein Salz des Äthylbenzylamins, z. B. entsprechend dem Schema:



Die Reaktion, welche bei der Einwirkung von Jodessigsäurementhylester zur Bildung des Äthylbenzylaminhydrojodides führt, wurde einstweilen nicht weiter untersucht.

Experimentelles.

Versuche in der Tetrahydro-isochinolin-Reihe.

*N-Methyl-tetrahydro-isochinolinumjodid-essigsäure-l-menthylester*¹⁾.

Isokairolin erwärmt sich nach dem Vermischen mit der äquimolekularen Menge Jodessigsäure-l-menthylester so stark, daß äußere Kühlung erforderlich ist. Nach ca. 2 Stunden ist das Ganze vollständig fest und hart. Durch Umlösen aus möglichst wenig siedendem Alkohol erhält man ein farbloses, krystallinisches Pulver, dessen Zersetzungspunkt nie ganz scharf und sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist; bei mittlerer Geschwindigkeit zersetzt sich das Jodid bei 130—131°.

0.2018 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 0.0702 g AgJ.

C₂₂H₃₄O₂NJ. Ber. C 56.02, H 7.27, J 26.94.
Gef. » 56.41, 56.38, » 7.31, 7.64, » 27.34.

Alle Versuche, dieses Salz durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zu zerlegen, verliefen negativ. Zwei ziemlich weit auseinander stehende Fraktionen gaben z. B. bei der Polarisation folgende Zahlen:

0.2876 g Sbst. (1-dm-Rohr, 25 cem Chloroform): $\alpha = -0.35^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -30.42^\circ$ (Zersetzungspunkt 128—130°). — 0.2880 g Sbst. (1-dm-Rohr, 25 cem Chloroform): $\alpha = -0.36^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -31.25^\circ$ (Schmp. 130—132°).

Die höchste Drehung, die überhaupt beobachtet wurde, war $[\alpha]_D = -32.30^\circ$.

Die letzten Fraktionen waren stark gelblich gefärbt und eigneten sich nicht zur Untersuchung.

N-Methyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-betain.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des eben beschriebenen Jodides unter Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd, so tritt sofort

¹⁾ Versuche von E. Wedekind.

ein intensiver Geruch nach Menthol auf. Dieses wird — nach Entfernung des Silberschlammes — durch Destillation mit Wasserdampf schnell fortgebracht und der Rückstand auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Es hinterbleibt eine schwach gefärbte Masse, die im Exsiccator scharf getrocknet wird. Sobald sie sich nicht mehr klebrig anfühlt, wird in Alkohol gelöst, mit etwas Tierkohle unter Erwärmen geschüttelt und vorsichtig mit Äther gefällt. Man erhält farblose, nicht sehr hygroskopische Kryställchen, welche sich bei $137-138^{\circ}$ zersetzen.

0.1592 g Sbst.: 0.4091 g CO_2 , 0.1042 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 0.3802 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.2, H 7.3.
Gef. » 70.1, 70.05, » 7.3, 7.35.

Dieses Betain ist stets inaktiv, ob man von dem rohen Jodid ausgeht oder von einer der mehrfach umkrystallisierten Fraktionen.

Das Betain ist in Wasser leicht löslich; es ist in wäßriger Lösung ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes. Eine Lösung, die 1 Mol. in 20 l »Leitfähigkeitswasser« enthielt, ergab die spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 0.000592$ bzw. die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 0.01184$.

Isochinolin-jodisopropylat¹⁾. Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen Isochinolin und Isopropyljodid liefern nach einigen Tagen einen festen, harzigen Kuchen, der, gepulvert und mit Äther gewaschen, nach dem Umlösen aus Alkohol oder Aceton feine, gelbe Krystallnadeln liefert, deren Zersetzungspunkt bei $167-169^{\circ}$ liegt. Die Ausbeute beträgt nur 58.5%.

0.1336 g Sbst.: 0.0568 g J.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NJ}$. Ber. J 42.48. Gef. J 42.52.

N-Isopropyl-tetrahydro-isochinolin. 5.9 g Isopropylat wurden in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure hydriert. Die erhaltene Tertiärbase siedet bei $256-258^{\circ}$ (735 mm Druck). Die Ausbeute betrug zunächst nur ca. 47%, konnte aber später durch wiederholtes Hydrieren etwas gesteigert werden.

Zur Analyse gelangte das salzsaure Salz²⁾.

0.1612 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NCl}$. Ber. C 68.09, H 8.51.
Gef. » 68.45, » 8.00.

¹⁾ Versuche von F. Ney.

²⁾ Die salzsauren Salze dieser Basen ließen sich durchweg besser nach dem Dennstedtschen Verfahren verbrennen, als die freien Basen.

N-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Ein Gemenge von *N*-Isopropyl-tetrahydroisochinolin (1.6 g) und Jodessigsäure-*l*-menthylester (2.96 g) wird unter sehr gelinder Wärmetönung nach einigen Stunden fest; das Salz gibt beim Umlösen aus Aceton zunächst nur ein schweres, in Äther unlösliches Öl, das aber nach mehrtägigem Stehen unter Äther zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich durch fraktionierte Krystallisation in ein schwer lösliches Salz vom Zersetzungspunkt 146—148° und ein leichter lösliches Salz vom Zersetzungspunkt 161—163° zerlegen ließ. Da die Ausbeute an den reinen Jodiden nur eine sehr geringe war, konnte die Analyse nur mit einem Gemenge beider Salze ausgeführt werden, da der Rest für die Polarisierung der beiden Hauptfraktionen reserviert werden mußte.

0.1398 g Subst.: 0.297 g CO₂, 0.0984 g H₂O, 0.0356 g J.

C₂₄H₃₈O₂NJ. Ber. C 57.70, H 7.61, J 25.43.

Gef. » 57.90, » 7.87, » 25.45.

Die polarimetrischen Bestimmungen lieferten folgende Werte:

Jodid vom Zersetzungspunkt 163—164°.

0.0698 g Subst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol): $\alpha = -0.28^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -40.12^\circ$ und $[M]_D = -200.28^\circ$.

Jodid vom Zersetzungspunkt 146—148°.

0.0478 g Subst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol): $\alpha = -0.06^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -12.54^\circ$ und $[M]_D = -62.6^\circ$.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zeigten die wiedergewonnenen Salze beide den gleichen Zersetzungspunkt 161—163°. Das niedrig schmelzende Salz hatte sich also in das höher schmelzende umgelagert.

N-Allyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Ausbeute an *N*-Allyl-tetrahydroisochinolin (Sdp. 255—256°) ist so minimal, daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden mußte. Die Base wurde daher direkt mit der berechneten Menge Jodessigsäure-*l*-menthylester zusammengebracht. Die nach 1-tägigem Stehen entstandene Masse war noch schwieriger zum Krystallisieren zu bringen als das oben beschriebene Isopropylderivat; eine fraktionierte Krystallisation ließ sich daher nicht durchführen.

0.0831 g Subst.: 0.1761 g CO₂, 0.0568 g H₂O, 0.0215 g J.

C₂₄H₃₆O₂NJ. Ber. C 57.92, H 7.30, J 25.54.

Gef. » 57.80, » 7.64, » 25.87.

Zersetzungspunkt 138—140°.

Isochinolin-*n*-jodbutylat. Ein Gemisch äquivalenter Mengen der Komponenten erstarrt in zwei Tagen zu einer gelben, krystallinischen Masse, die, aus wenig siedendem Aceton umkrystallisiert, gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 109—110° liefert. Die Ausbeute ist befriedigend.

0.1348 g Sbst.: 0.2455 g CO₂, 0.0621 g H₂O, 0.0546 g J.

C₁₃H₁₆NJ. Ber. C 49.84, H 5.10, J 40.57.

Gef. » 49.60, » 5.12, » 40.50.

N-n-Butyl-tetrahydro-isochinolin. Das wiederholt hydrierte Jodbutylat lieferte das *N-n*-Butyl-tetrahydro-isochinolin als fast farbloses, bei 272—273° siedendes Öl. Zur Analyse gelangte wiederum das salzsaure Salz.

0.1088 g Sbst.: 0.276 g CO₂, 0.088 g H₂O.

C₁₃H₂₀NCl. Ber. C 69.15, H 8.93.

Gef. » 69.19, » 9.05.

N-n-Butyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die berechneten Mengen der Komponenten geben nach ca. zwei Tagen eine äußerst zähflüssige, klebrige Masse. Beim Umlösen aus heißem Aceton scheidet sich der schwerer lösliche Anteil in perlmutterglänzenden Schuppen aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den konstanten Zersetzungspunkt 155—156° zeigen. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Fällen mit Äther ein leichter lösliches Salz vom Zersetzungsprodukt 140—141° gewinnen. Bei dem Versuch, es durch Umkrystallisieren von Beimengungen des isomeren Salzes zu befreien, zeigte sich, daß der größte Teil in das höher schmelzende Salz umgelagert war, von dem auch die Analyse ausgeführt wurde.

0.1147 g Sbst.: 0.2453 g CO₂, 0.0788 g H₂O, 0.0286 g J.

C₂₅H₄₀O₂NJ. Ber. C 58.45, H 7.85, J 24.74.

Gef. » 58.53, » 7.69, » 24.93.

Polarisation: Jodid vom Zersetzungspunkt 155—156°.

0.200 g Sbst. (1-dm-Rohr, 200 ccm Alkohol): $\alpha = -0.29^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -29.2^\circ$ und $[M]_D = -149.9^\circ$.

Jodid vom Zersetzungspunkt 140—141°.

0.100 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol): $\alpha = -0.181^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -18.1^\circ$ und $[M]_D = -92.9^\circ$.

Das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung erleidet keine zeitliche Veränderung, während in Aceton, wie sich beim Umkrystallisieren zeigte, schnell Umlagerung erfolgt.

Die Selbstverseifung mit Silberoxyd wurde mit dem höher schmelzenden Jodid ausgeführt. Um einer Autoracemisation des zu erwartenden Betains tunlichst vorzubeugen, wurde das abgespaltene Menthol nicht abdestilliert, sondern zusammen mit dem Betain — nach dem Abfiltrieren des Silberschlammes — polarisiert. Die erhaltene, stark linksdrehende Lösung zeigte indessen beim Stehen keine zeitliche Abnahme des Drehungsvermögens, woraus hervorgeht, daß das zu erwartende linksdrehende Betain — trotz der möglichst schnell ausgeführten Operationen — bereits völlige Racemisation erlitten hatte. Eine vorübergehende alkalische Reaktion konnte hier nicht konstatiert werden, ebensowenig ließ sich das Betain in festem Zustande isolieren.

Das *N*-Isobutyl-tetrahydro-isochinolin ist schwer zugänglich, da das erforderliche Jodisobutylat sehr unerquickliche Eigenschaften hat; es wurde nur festgestellt, daß man mit Jodessigsäurementhylester ein glasiges Rohprodukt erhält, das sich nur unter Verlusten reinigen läßt.

Isochinolin-jodisoamylat. Eine Mischung von Isochinolin (10 g) und käuflichem Isoamyljodid (15.4 g) erstarrt innerhalb eines Tages zu einem krystallinischen Kuchen; das umkrystallisierte Salz bildet gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 118°.

0.1147 g Sbst.: 0.0448 g J.

$C_{14}H_{18}NJ$. Ber. J 38.81. Gef. J 39.06.

N-Isoamyl-tetrahydro-isochinolin, aus dem Amylat in üblicher Weise gewonnen, siedet bei 276–280° und ist schwach gelb gefärbt; es wurde in Form des salzsauren Salzes analysiert.

0.092 g Sbst.: 0.2365 g CO_2 , 0.0757 g H_2O .

$C_{14}H_{22}NCl$. Ber. C 70.12, H 9.25.

Gef. » 70.11, » 9.21.

N-Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Vereinigung von Isoamyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäurementhylester erfolgt in einigen Stunden: die glasartige Masse wird möglichst zerkleinert, mit Äther gewaschen und aus wenig siedendem Aceton umkrystallisiert. Hierbei schieden sich zunächst geringe Mengen eines Salzes vom Zersetzungspunkt 184–185° in seidenglänzenden Blättchen ab. Die zweite Fraktion (Zersetzungspunkt 161–162°) bildete den Hauptanteil. Aus der Mutterlauge konnte endlich noch eine kleine Menge eines Salzes vom Zersetzungspunkt 152–154° gewonnen werden. Die beiden äußersten Fraktionen änderten ihren Zersetzungspunkt — auch bei wiederholtem Umkrystallisieren — nicht. Die mittlere Fraktion ließ sich dagegen — nicht ohne Mühe — in zwei weitere Anteile zerlegen, von denen der eine den Zersetzungspunkt 164–165°, der andere den Zersetzungspunkt 156–158° zeigte.

Diese beiden Jodide repräsentierten die Hauptmenge¹⁾ und gelangten zur Analyse:

Jodid vom Zersetzungspunkt 164—165°.

0.1167 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0837 g H₂O, 0.0281 g J.
C₂₆H₄₂O₂NJ. Ber. C 59.17, H 8.03, J 24.08.
Gef. » 58.96, » 8.02, » 24.08.

Jodid vom Zersetzungspunkt 156—158°.

0.1184 g Sbst.: 0.0285 g J.
C₂₆H₄₂O₂NJ. Ber. J 24.08. Gef. J 24.01.

Die Polarisationen der beiden Salze führten zu folgenden Werten:

Hochschmelzendes Jodid: 0.100 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol): $\alpha = +0.064^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +6.4^\circ$ und $[M]_D = +33.7^\circ$.

Niedrigschmelzendes Jodid: 0.100 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol): $\alpha = -0.26^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -26.1^\circ$ und $[M]_D = -137.6^\circ$.

Als die Lösung des Salzes vom Zersetzungspunkt 164—165° nach viertägigem Stehen abermals untersucht wurde, zeigt sich, daß die Drehungsrichtung sich umgekehrt hatte; $[\alpha]_D$ war $= -21.1^\circ$, entsprechend dem spezifischen Drehungsvermögen des Salzes vom Zersetzungspunkt 156—158°. Die stattgehabte Umlagerung bestätigte sich durch den Zersetzungspunkt (156—158°) des aus der Lösung wiedergewonnenen Salzes. Diese Umlagerung konnte auch an der ursprünglichen Fraktion II (Gemenge der beiden Isomeren vom Zersetzungspunkt 162—163°) polarimetrisch verfolgt werden.

0.1142 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol) bei Beginn des Versuches: $\alpha = -0.108^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -8.15^\circ$; nach 2 Stunden war $\alpha = -0.267^\circ$

¹⁾ Die beiden anderen Salze entstanden in so minimaler Menge, daß Analysen nicht ausgeführt werden konnten. Die polarimetrischen Konstanten ließen sich aber ermitteln, und zwar hat das Salz vom Zersetzungspunkt 184—185° in Alkohol eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = +7.9^\circ$, während dem Salz vom Zersetzungspunkt 152—154° die Drehung $[\alpha]_D = -24.2^\circ$ zukommt. Das Auftreten dieser beiden Salze ist auf eine aktive Verunreinigung des benutzten Amyljodides zurückzuführen, welches eine schwache Rechtsdrehung zeigte. Wahrscheinlich liegen hier zwei weitere Isomere vor, die durch das Vorhandensein eines neuen aktiven Kohlenstoffatoms zu erklären sind. Die Differenzen in den Drehungsvermögen der entsprechenden Salze sind fast dieselben; auch liegt der Drehungsunterschied in derselben Richtung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Jodid vom Zersetzungspunkt	164—165°;	$[\alpha]_D = + 6.4^\circ$,
» » »	184—185°;	» $= + 7.9^\circ$,
» » »	156—158°;	» $= -26.1^\circ$,
» » »	152—154°;	» $= -24.2^\circ$.

bezw. $[\alpha]_D = -23.42^\circ$. Nach weiteren zwei Stunden war die Umlagerung vollendet, denn α war $= -0.30^\circ$ bezw. $[\alpha]_D = -26.26^\circ$.

Die Eliminierung des Mentholrestes mittels Silberoxyd wurde mit dem niedrig schmelzenden Salze ausgeführt.

0.624 g Jodid wurden in möglichst konzentrierter methylalkoholischer Lösung mit der erforderlichen Menge Silberoxyd kurze Zeit kräftig geschüttelt. Das abfiltrierte Jodsilber wurde schnell mit kleinen Portionen warmen Methylalkohols gewaschen, mit wenig Tierkohle zur Klärung durchgeschüttelt und ohne weiteres polarisiert. Der Drehungswinkel α war $= -0.552^\circ$, ging in 20 Minuten auf $\alpha = -0.348^\circ$ zurück und erreichte in einer Kontrollprobe ein konstantes Minimum von $\alpha = -0.339^\circ$. Die Differenz von $\alpha = -0.23^\circ$ ist also der Autoracemisation des Stickstoffs in dem Betain zuzuschreiben; dieser Komplex war also in dem ursprünglichen Salz linksdrehend. Bei der Selbstverseifung konnte hier eine vorübergehende alkalische Reaktion festgestellt werden.

Isochinolin-jod-*n*-octylat. Ein Gemisch von Isochinolin (7 g) und *n*-Octyljodid (13 g) vereinigt sich innerhalb weniger Tage zu einer gelben, krystallinischen Masse, die aus Aceton in Nadelchen vom Zersetzungspunkt $83-85^\circ$ krystallisiert. Sie sind wesentlich heller gefärbt als die niederen Homologen, wie man denn überhaupt in dieser Reihe mit zunehmendem Gruppengewicht am Stickstoff eine immer schwächer werdende Färbung der Jodalkylate beobachten kann.

0.145 g Sbst.: 0.294 g CO_2 , 0.0852 g H_2O , 0.050 g J.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NJ}$. Ber. C 55.28, H 6.50, J 34.41.

Gef. » 55.30, » 6.53, » 34.48.

N-*n*-Octyl-tetrahydro-isochinolin, aus dem Octylat durch Hydrieren gewonnen, siedet unter 25 mm Druck zwischen $205-210^\circ$. Die Ausbeute an dieser Base beträgt 11 % der Theorie. Zur Analyse gelangte das salzsaure Salz.

0.1119 g Sbst.: 0.2987 g CO_2 , 0.0973 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NCl}$. Ber. C 72.45, H 10.02.

Gef. » 72.80, » 9.73.

N-Octyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Anlagerung von Jodessigsäure-*l*-menthylester an Octyl-tetrahydroisochinolin erfordert mehrere Tage. Die erhaltene glasige Masse lieferte beim Umlösen aus wenig siedendem Aceton silberglänzende Blättchen vom Zersetzungspunkt $169-170^\circ$.

0.1404 g Sbst.: 0.3738 g CO_2 , 0.1092 g H_2O , 0.031 g J.

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. C 61.13, H 8.50, J 22.30.

Gef. » 60.96, » 8.70, » 22.08.

Das Salz wurde systematisch fraktioniert. Die 12 Fraktionen, welche im ganzen erhalten wurden, zeigten sämtlich denselben Zersetzungspunkt, dagegen war das Rotationsvermögen verschieden. Die beiden äußersten Fraktionen ergaben folgende Zahlen:

Fraktion I. 0.1512 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 cem Alkohol): $\alpha = -0.32^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -21.16^\circ$ und $[M]_D = -120.7^\circ$.

Fraktion XII. 0.1176 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 cem Alkohol): $\alpha = -1.176^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -14.96^\circ$ und $[M]_D = -85.2^\circ$.

Die dazwischen liegenden Fraktionen zeigten einen ziemlich gleichmäßigen Gang: Fraktion IV hatte z. B. $[\alpha]_D = -19.36^\circ$ und Fraktion VII $[\alpha]_D = -18.31^\circ$.

Die Löslichkeitsunterschiede sind offenbar zu gering, um eine völlige Trennung der beiden isomeren Salze zu ermöglichen.

Versuche mit aliphatischen Tertiärbasen.

Die erforderlichen Tertiärbasen wurden durchweg aus den sekundären Aminen nach dem Verfahren von M. Scholtz ¹⁾ — Einwirkung der Halogenalkyle in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali — dargestellt.

Methyl-äthyl-benzyl-amin

wurde aus Äthylbenzylamin, Methyljodid und Ätzkali gewonnen; nachdem die spontane Reaktion vorüber ist, erhitzt man zweckmäßig noch ca. 1 1/2 Stdn. auf dem Wasserbade. Unverändertes sekundäres Amin wird durch Nitrosierung entfernt, worauf die Tertiärbase mit Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt wird. Methyl-äthyl-benzyl-amin siedet bei 194—196° und hat einen unangenehmen, basischen Geruch. Analysiert wurde das salzsaure Salz.

0.1484 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.1162 g H₂O, 0.028 g Cl.

C₁₀H₁₆NCl. Ber. C 64.66, H 8.68, Cl 18.56.

Gef. » 64.91, » 8.76, » 18.87.

Methyl-äthyl-benzyl-amin und Jodessigsäure-*l*-menthylester vereinigen sich zu einem sehr zähflüssigen und klebrigen Salz, das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Methyl-*n*-propyl-benzyl-amin, aus Methyl-benzyl-amin, *n*-Propyljodid und Ätzkali dargestellt, siedet bei 215—217°; es ist ein farbloses Öl, das mit einer Ausbeute von 74 % der Theorie gewonnen werden kann.

0.1249 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₁₁H₁₇N. Ber. C 80.91, H 10.43.

Gef. » 81.14, » 10.34.

¹⁾ Vergl. B. 37, 3631 [1904].

Auch hier konnte mit Jodessigsäure-menthylester kein krystallisiertes Salz erhalten werden, obwohl Lösungsmittel und Gemische derselben vielfach variiert wurden. Auch andere Salze, wie Nitrat, Sulfat, Pikrat, Perchlorat usw., zeigten keine besseren Eigenschaften.

Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin, dargestellt aus Äthyl-benzylamin (10 g), *n*-Propyljodid (12.6 g) und der berechneten Menge Ätzkali durch 2-stündiges Erwärmen, siedet bei 222—225°. Die Ausbeute betrug 9.4 g = 71.7 % der Theorie.

0.1126 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.27, H 10.81.

Gef. » 81.55, » 10.94.

Äthyl-*n*-propyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Ein Gemisch von Äthyl-propyl-benzyl-amin (6 g) und Jodessigsäure-*l*-menthylester (11 g) erstarrt unter geringer Wärmetönung nach wenigen Stunden zu einem festen Salz, das durch Krystallisation aus wenig siedendem Aceton in farblosen Blättchen erhalten wird, die häufig kleine, kugelige Aggregate bilden.

0.128 g Sbst.: 0.271 g CO₂, 0.0954 g H₂O, 0.0321 g J.

C₂₄H₄₀O₂NJ. Ber. C 57.48, H 8.00, J 25.35.

Gef. » 57.66, » 8.29, » 25.08.

Die fraktionierte Krystallisation aus Aceton ergab verschiedene Fraktionen, deren Zersetzungspunkte zwischen 105—122° schwankten. Auch die spezifischen Drehungen zeigten verschiedene Werte, jedoch ohne regelmäßigen Gang; Fraktion I hatte z. B. $[\alpha]_D = -35.74^\circ$, Fraktion II $[\alpha]_D = -28.58^\circ$ und Fraktion VIII $[\alpha]_D = -44.9^\circ$. Krystallisation aus Alkohol verbesserte das Ergebnis nicht, denn die Drehungen der ersten, vorletzten und letzten Fraktion waren -37.24° , -27.94° und -34.69° . Zahlreiche Versuche, durch Verwendung anderer Solvenzien (Essigester, Acetessigester, Methylal, Acetylentetrachlorid usw.) eine Trennung oder doch wenigstens einen regelmäßigen Gang in den Eigenschaften der Fraktionen zu erzielen, waren vergebens. Auch der Weg über die *d*-Camphersulfonate bzw. *d*-Bromcamphersulfonate war nicht gangbar, da diese Salze nicht krystallisieren.

Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin, aus Äthylbenzylamin, *n*-Butyljodid und Ätzkali, siedet bei 238—240° und hat nicht mehr den intensiven, widerlichen Geruch der oben beschriebenen Basen.

Man erhält aus 10 g Äthylbenzylamin 4 g Tertiärbase.

0.1102 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1065 g H₂O.

C₁₃H₂₁N. Ber. C 81.59, H 10.81.

Gef. » 81.87, » 11.06.

Äthyl-*n*-butyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Komponenten geben schon innerhalb weniger Stunden ein festes, glasiges Salz unter geringer Wärmetönung. Durch Umlösen aus siedendem Aceton erhält man ein anscheinend einheitliches Produkt vom Zersetzungspunkt 131°.

$C_{25}H_{42}O_2NJ$. Ber. C 58.22, H 8.21, J 24.64.

Gef. » 58.21, » 8.23, » 24.69.

Die Selbstverseifung¹⁾ mit Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung führte nach dem Abtreiben des Menthols mit Wasserdampf zu einer inaktiven Lösung, aus welcher ein festes Betain nicht gewonnen werden konnte.

Äthyl-isopropyl-benzyl-amin, ist ein farbloses bei 212–215° siedendes Öl, das in einer Ausbeute von ca. 50 % der Theorie aus Äthyl-benzyl-amin gewonnen werden kann. Als zur Analyse das chlorwasserstoffsäure Salz dargestellt werden sollte, zeigte sich, daß das Hydrochlorid des Äthyl-benzyl-amins entstanden war.

0.1111 g Sbst.: 0.257 g CO_2 , 0.087 g H_2O .

$C_9H_{14}NCl$. Ber. C 62.94, H 8.22.

Gef. » 63.09, » 8.76.

$(C_{12}H_{20}NCl)$. Ber. » 67.41, » 9.42.)

Als zur Darstellung des Äthyl-isopropyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters die Tertiärbase mit der berechneten Menge Jodessigsäure-menthylester zusammengebracht wurde, schied sich unter starker Erwärmung fast augenblicklich ein Salz in farblosen, silberglänzenden Blättchen ab, welche der Analyse zufolge aus jodwasserstoffsäurem Äthyl-benzyl-amin bestanden:

0.1136 g Sbst.: 0.1714 g CO_2 , 0.0454 g H_2O , 0.0549 g J.

$C_9H_{14}NJ$. Ber. C 41.05, H 5.36, J 48.26.

Gef. » 41.15, » 5.37, » 48.33.

Dieses Salz wurde mit einem aus Äthyl-benzyl-amin und Jodwasserstoffsäure synthetisch gewonnenen Hydrojodid identifiziert. Beide Salze zersetzten sich bei 126°.

Äthyl-isobutyl-benzyl-amin, in der üblichen Weise dargestellt, ist ein farbloses Öl vom Sdp. 232–234°. Bei der Einwirkung von Jodessigsäure-menthylester tritt dieselbe Erscheinung ein, wie bei dem Äthyl-isopropyl-benzylamin: auch hier bildete sich jodwasserstoffsäures Äthyl-benzyl-amin vom Zersetzungspunkt 126°, den auch eine Mischprobe der beiden Salze zeigte.

0.1286 g Sbst.: 0.1949 g CO_2 , 0.0621 g H_2O , 0.062 g J.

¹⁾ Eine vorübergehende alkalische Reaktion wurde hierbei nicht beobachtet.

$C_9H_{11}NJ$. Ber. C 41.05, H 5.36, J 48.26.

Gef. » 41.33, » 5.42, » 48.45.

Die Untersuchung wird mit *d*- und *l*-Jodessigsäure-bornylester fortgesetzt.

Straßburg, im April 1912.

165. Hans Fischer und E. Bartholomäus: Gewinnung von Phonopyrrol-carbonsäure aus Hämin.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

Piloty¹⁾ hat bekanntlich die Phonopyrrol-carbonsäure neben Hämopyrrol aus Hämatoporphyrin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Reduktion des Hämins in gleichem Sinne verläuft. Bei der Reduktion des Hämins bedienten wir uns des Nenckischen Verfahrens das sich ja schon bei der Gewinnung der flüchtigen Basen des Blutfarbstoffes dem Reduktionsverfahren von Piloty überlegen gezeigt hatte²⁾. Es gelang uns leicht, die Phonopyrrol-carbonsäure in Form ihres schön krystallisierenden Pikrats zu isolieren. Letzteres führten wir durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in die freie Phonopyrrol-carbonsäure über, ein Verfahren, das innerhalb weniger Stunden zu der sonst schwer zugänglichen Säure führt.

Experimenteller Teil.

20 g Hämin werden in üblicher Weise reduziert und die flüchtigen Basen sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Die Mutterlauge säuert man bis zur eben sauren Reaktion auf Kongo an und entzieht die Säure durch fünfmaliges Ausäthern der Flüssigkeit. Die Ätherextrakte werden sofort im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in Äther gelöst, filtriert und mit Pikrinsäure im Überschuß versetzt. Sofort krystallisiert das Pikrat aus. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5 g; wir glauben jedoch, daß sich die Ausbeute durch schnellere Verarbeitung noch erheblich steigern lassen wird. Durch Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man das Pikrat rein. Zersetzungspunkt 163°, nachdem vorher schon Sintern eingetreten ist.

¹⁾ A. 366, 237 [1909]; 377, 314 [1910].

²⁾ B. 44, 3313 [1911].

0.1730 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 719 mm).

C₁₅H₁₆N₄O₉. Ber. C 45.43, H 4.07, N 14.15.

Gef. » 45.70, » 4.05, » 14.19.

Phonopyrrol-carbonsäure.

5 g fein gepulvertes Pikrat werden in ca. 200 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgeschwemmt und zum Sieden erhitzt. Schnell wird in Eis abgekühlt und nach ca. einstündigem Stehen die Pikrinsäure abgesaugt. Durch viermaliges Ausschütteln mit Äther wird der Rest der Pikrinsäure entfernt. Jetzt stumpft man mit Natronlauge die Säure bis zur eben noch sauren Reaktion auf Kongó ab und entzieht durch fünfmalige Extraktion mit Äther die Phonopyrrol-carbonsäure der Lösung vollständig. Beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt die Säure rein. Schmp. 123—124°. Durch Lösen in Chloroform und Versetzen mit Ligroin erhält man die Säure in farblosen, kurzen Nadeln. Schmp. 125—126°.

0.2020 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 716 mm).

C₉H₁₃NO₂. Ber. N 8.44. Gef. N 8.29.

Über die in der Mutterlauge der Pikrinsäure-Fällung befindlichen Substanzen hoffen wir bald berichten zu können.

166. A. Windaus: Über das Verhalten einiger Abbauprodukte des Cholesterins beim Erhitzen.

(XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus der Mediz. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i.-B.]

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Außer durch Oxydationsmittel gelingt es, durch Zuführung von Wärme einen Zerfall des Cholesterin-Moleküls herbeizuführen¹⁾. Immerhin ist das Kohlenstoffgerüst des Cholesterins bis zu Temperaturen von etwa 300° sehr widerstandsfähig, wie sich aus einer Anzahl neuer Beobachtungen mit Sicherheit ergibt²⁾; so kann z. B. das Cholestenon ohne Zersetzung auf über 300° erhitzt werden.

Es scheint daher aussichtsvoll, zur Konstitutionsaufklärung des Cholesterins nunmehr auch Reaktionen heranzuziehen, die erst bei höherer Temperatur verlaufen. Die Gefahr, daß hierbei weitgehende

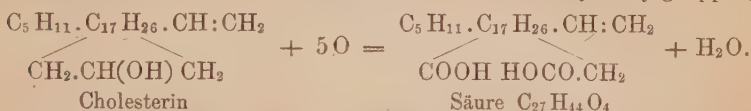
¹⁾ S. hierzu Windaus, Ar. **246**, 145 [1908].

²⁾ Diels und Linn, B. **41**, 260 [1908].

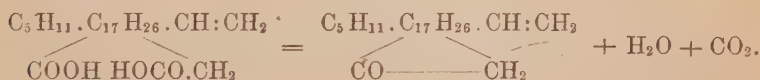
Umlagerungen stattfinden, ist nur sehr gering. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich das Verhalten einiger saurer Oxydationsprodukte des Cholesterins beim Erhitzen studiert.

Destillation der Säure $C_{27}H_{44}O_4$.

Die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ entsteht aus dem Cholesterin durch Aufspaltung eines Ringes an der Stelle der sekundären Hydroxylgruppe¹⁾:



Wird diese Säure unter vermindertem Druck auf 280—300° erhitzt, so spaltet sie Wasser und Kohlendioxyd ab und liefert ein cyclisches Keton $C_{26}H_{42}O$, welches als das nächst niedere Ringhomologe des Cholestenons aufzufassen ist:



Daß nicht nur die Calciumsalze, sondern auch die freien Säuren der Adipinsäure- und Pimelinsäurereihe beim Erhitzen unter Ringschluß in Ketone übergeführt werden, geht aus den Arbeiten von Blanc²⁾ und von Aschan³⁾ hervor. Bei der Korksäure gelingt die Reaktion nur schlecht, in der Bernsteinsäure- und der Glutarsäurereihe bleibt sie aus.

Das Verhalten der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ beim Erhitzen beweist, daß sich ihre beiden Carboxylgruppen in 1.6- oder 1.7-Stellung befinden; der Ring im Cholesterin, welcher die sekundäre Alkoholgruppe enthält, ist also ein Sechsring oder ein Siebenring; ein Fünfring ist ausgeschlossen.

10 g Säure $C_{27}H_{44}O_4$ wurden in einer Retorte mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen; dieses wurde bei Atmosphärendruck langsam abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck (ca. 15 mm) im Luftbad auf 280° erhitzt. Es destillierten 6.8 g über, die in Methylalkohol aufgenommen wurden; die von einer geringen Menge unlöslichen Materials abgessene Lösung lieferte bei vorsichtigem Verdunsten derbe Krystalle, die abfiltriert und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Sie bildeten lange, spießförmige Nadeln, die bei 95—96° schmelzen. Gegenüber Lösungsmitteln und

¹⁾ Diels und Abderhalden, B. **37**, 3092 [1904]. Über die Konstitutionsformeln: Windaus, B. **41**, 611 [1908]; **41**, 2558 [1908]; **42**, 3770 [1909].

²⁾ C. r. **144**, 1356 [1907].

³⁾ A. **383**, 58 [1911], S. auch Crossley und Perkin, Soc. **73**, 27 [1898].

Farbreaktionen verhält sich das neue Keton genau wie das Cholestenon¹⁾. Die Ausbeute beträgt nur 1.7 g, doch lassen sich aus den Mutterlaugen noch 2.6 g in Form des wenig löslichen Semicarbazons isolieren.

0.1458 g Sbst.: 0.4527 g CO₂, 0.1519 g H₂O.

C₂₆H₄₂O. Ber. C 84.25, H 11.43.

Gef. » 84.68, » 11.66.

Das in der üblichen Weise bereitete Oxim unterscheidet sich durch seine Unlöslichkeit in Petroläther von seiner Muttersubstanz. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in vierseitigen Blättchen, die bei 176° schmelzen.

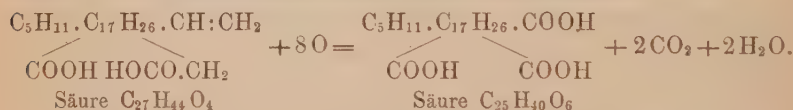
0.1543 g Sbst.: 0.4580 g CO₂, 0.1552 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 5.5 ccm N (22°, 768 mm).

C₂₆H₄₃ON. Ber. C 80.97, H 11.25, N 3.64.

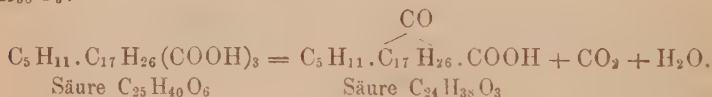
Gef. » 80.95, » 11.26, » 3.69.

Destillation der Säure C₂₅H₄₀O₆.

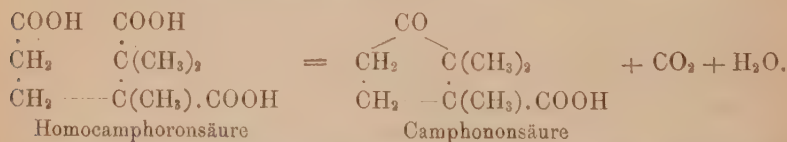
Die Säure C₂₅H₄₀O₆ entsteht über drei (isolierte) Zwischenprodukte aus der Säure C₂₇H₄₄O₄²⁾. Die Beziehungen der beiden Säuren werden durch die folgende Formulierung veranschaulicht:



Die Säure C₂₅H₄₀O₆ spaltet beim Erhitzen ebenfalls Wasser und Kohlendioxyd ab und liefert eine Keto-monocarbonsäure C₂₄H₃₈O₃:



Die Reaktion entspricht völlig dem Übergang der Homocamphoronsäure in die Camphononsäure³⁾:



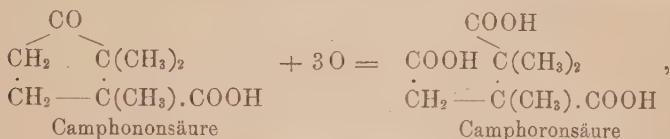
In der Säure C₂₅H₄₀O₆ befinden sich also 2 Carboxylgruppen ebenfalls in 1.6- oder 1.7-Stellung.

¹⁾ Diels und Abderhalden, B. **37**, 3099 [1904].

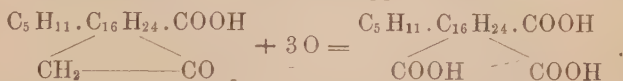
²⁾ Windaus, B. **41**, 619 [1908], **42**, 3771 [1909].

³⁾ Lapworth und Chapman, Soc. **75**, 986 [1899] und P. Ch. S. **17**, 148 [1901].

Die Säure $C_{24}H_{38}O_3$ habe ich besonders in ihrem Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln studiert. Hierbei hat sich ergeben, daß sie sowohl durch Chromsäure als auch durch Salpetersäure in ziemlich glatter Weise zu einer Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_6$ aufgespalten wird. Die Reaktion entspricht dem Übergang der Camphononsäure in Camphoronsäure¹⁾:

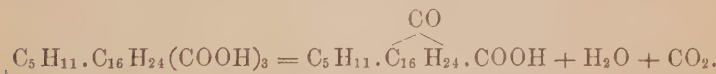


und es ergibt sich hieraus, daß auch in der Säure $C_{24}H_{38}O_3$ noch eine CH_2 -Gruppe neben der Carbonylgruppe steht.



Durch diesen Abbau ist also die Bindungsweise eines weiteren Kohlenstoffatoms im Molekül des Cholesterins aufgeklärt.

Die Säure $C_{24}H_{38}O_6$ ist den früher dargestellten höheren Homologen, der Säure $C_{25}H_{40}O_6$ und der Säure $C_{26}H_{42}O_6$ ²⁾, außerordentlich ähnlich. — Auch die Säure $C_{24}H_{38}O_6$ habe ich unter vermindertem Druck destilliert und nochmals eine Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd zu erreichen vermocht:



Die in guter Ausbeute entstehende Säure $C_{23}H_{36}O_3$ ³⁾ ist den früher dargestellten Homologen $C_{24}H_{38}O_3$ und $C_{26}H_{42}O_3$ ebenfalls sehr ähnlich. Die Ringschließung beweist, daß auch in der Säure $C_{24}H_{38}O_6$ zwei Carboxylgruppen sich in 1.6- oder 1.7-Stellung zu einander befinden; Carboxylgruppen in 1.3-Stellung sind wiederum nicht vorhanden.

Die Darstellung der Säure $C_{23}H_{36}O_3$ aus dem Cholesterin verläuft über 7 Zwischenprodukte und erfordert einen so großen Aufwand an Material und Zeit, daß ich Abbauprobeversuche noch nicht habe in Angriff nehmen können.

Säure $C_{24}H_{38}O_3$.

10 g Säure $C_{25}H_{40}O_6$ wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid in einer Retorte übergossen; das Essigsäureanhydrid wurde abgedampft

¹⁾ Lapworth und Chapman, Soc. **75**, 1003 [1899].

²⁾ Windaus, B. **39**, 2013 [1906]. ³⁾ Windaus, B. **39**, 2010 [1906].

und der Rückstand im Luftbad unter vermindertem Druck (ca. 15 mm) auf 300° erhitzt und die Temperatur allmählich bis auf 350° gesteigert. Das krystallinische Destillat besteht fast ausschließlich aus der Säure $C_{24}H_{38}O_3$ ¹⁾, der nur etwas neutrales Harz beigemischt ist. Zur vollständigen Reinigung wurde das Destillat in verdünnter Kalilauge gelöst, das neutrale Produkt durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die Säure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers aus Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 5.8 g.

0.1373 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.1317 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 0.4301 g CO_2 , 0.1471 g H_2O .

$C_{24}H_{38}O_3$. Ber. C 76.94, H 10.23.
Gef. » 76.83, 76.77, » 10.73, 10.77.

$(C_{24}H_{40}O_3)$. Ber. » 76.53, » 10.71.)

Titration: 0.2232 g Sbst. verbrauchen 6.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht: $C_{24}H_{38}O_3$ (einbasisch). Ber. 374. Gef. 372.

Die Säure $C_{24}H_{38}O_3$ krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in sechseckigen Tafeln, die bei 146—147° schmelzen. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer löslich in Petroläther; in Wasser ist sie unlöslich und kann aus der Lösung in Aceton, Alkohol oder Eisessig durch Zusatz von Wasser in krystallisierter Form ausgefällt werden.

Zur Bereitung des Semicarbazons wurde eine alkoholische Lösung der Säure mit Semicarbazidechlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumacetat 24 Stunden stehen gelassen. Das auf Zusatz von Wasser ausfallende Semicarbazon wurde aus viel 95-proz. Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es bildet glänzende Blättchen, die bei 249—250° unter Zersetzung schmelzen.

0.1670 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{25}H_{41}O_3N_3$. Ber. N 9.74. Gef. N 9.41.

Säure $C_{24}H_{38}O_6$.

Bei der Oxydation der Säure $C_{24}H_{38}O_3$ entsteht als Hauptprodukt²⁾ die Säure $C_{24}H_{38}O_6$, die sich am leichtesten über das schwer lösliche Natriumsalz isolieren läßt.

10 g Säure $C_{24}H_{38}O_3$ wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 12 g Chromsäure + 25 ccm Wasser versetzt und 4 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch viermal mit Äther ausgeschüttelt; der Äther, welcher viel Essigsäure enthielt und grün gefärbt war, wurde abgedunstet, der Rückstand in einer Porzellanschale völlig eingedampft und mit 150 ccm 10-proz. Natronlauge er-

¹⁾ Daß eine Ketocarbonsäure $C_{24}H_{38}O_3$ bei 15 mm Druck unzersetzt destilliert, ist bemerkenswert.

²⁾ Die Nebenprodukte krystallisieren ebenfalls, sind aber nicht untersucht.

wärmt. Hierbei schied sich außer Chromhydroxyd auch das in überschüssiger Natronlauge fast unlösliche Natriumsalz der Säure $C_{24}H_{38}O_6$ ab; es wurde abgesaugt, mit Natronlauge und dann mit Alkohol ausgewaschen und in viel heißem Wasser gelöst; durch Zusatz von Salzsäure wurde die freie Säure aus dem Natriumsalz wieder abgeschieden, mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers aus 60-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 3.5—4 g.

Die Säure krystallisiert in langen, dünnen Prismen, die Krystallwasser enthalten und nach dem Trocknen bei 100° den Schmp. 216° besitzen; das neue Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus den Mutterlaugen läßt sich eine isomere Säure isolieren, die schon bei ca. 201° schmilzt.

0.1630 g Sbst.: 0.4061 g CO_2 , 0.1377 g H_2O .

$C_{24}H_{38}O_6$. Ber. C 68.20, H 9.07.

Gef. » 67.95, » 9.45.

($C_{24}H_{40}O_6$. Ber. » 67.87, » 9.50.)

Titration: 0.5120 g Sbst. verbrauchten 34.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{24}H_{38}O_6$ (dreibasisch). Ber. 141. Gef. 148.

Besonders charakteristisch für die Säure $C_{24}H_{38}O_6$ ist das schwer lösliche neutrale Natriumsalz, das in sternförmig angeordneten Nadeln krystallisiert.

Säure $C_{23}H_{36}O_3$.

Beim Erhitzen verhält sich die Säure $C_{24}H_{38}O_6$ genau wie die Säure $C_{25}H_{40}O_6$, so daß die Destillation in derselben Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen werden konnte. Die in einer Ausbeute von 60 % gewonnene Säure $C_{23}H_{36}O_3$ wurde aus Essigsäure umkrystallisiert und in Form langer, dünner Prismen erhalten, die bei 170° schmolzen. Gegenüber Lösungsmitteln verhält sie sich wie die Säure $C_{24}H_{38}O_3$.

0.1535 g Sbst.: 0.4296 g CO_2 , 0.1422 g H_2O .

$C_{23}H_{36}O_3$. Ber. C 76.62, H 10.07.

Gef. » 76.33, » 10.37.

($C_{23}H_{38}O_3$. Ber. » 76.18, » 10.57.)

Titration: 0.3694 g Sbst. verbrauchen 10.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht für $C_{23}H_{36}O_3$ (einbasisch). Ber. 360. Gef. 360.

Das Semicarbazon wurde, wie oben beschrieben, dargestellt. Es krystallisiert in glänzenden Blättchen, die bei 226° unter Zersetzung schmelzen; es ist unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in kochendem Alkohol.

0.1480 g Sbst.: 12.6 ccm N (16° , 755 mm).

$C_{24}H_{39}O_3N_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.88.

**167. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.
Erste Mitteilung: Metallammoniak-Verbindungen.**

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Die Affinitätskräfte, welche die Verkettung elektrisch neutraler Moleküle zu Verbindungen höherer Ordnung bewirken, welche also nicht dem Faradayschen Gesetz unterliegen, sind bisher nicht systematisch gemessen worden. Es ist noch die Frage offen, ob diese Nebenvalenz-Kräfte überhaupt von denen der Hauptvalenzen prinzipiell verschieden sind, oder ob man sie nur als Bruchteile zersplitterter Hauptvalenzen aufzufassen hat¹⁾.

Alle Spekulationen über diese Dinge sind unnütz, so lange Zahlenunterlagen fehlen. Ich habe daher versucht, solche zu schaffen.

Eine direkte Messung der Kraft, mit der sich Moleküle zu Molekular-Komplexen verbinden, ist schwierig; leichter ist die Messung der Energie, die zuzuführen ist, damit diese Molekular-Komplexe wieder zerfallen. Man bedenke, daß der Zerfall von Krystallwasser-Verbindungen, Alkoholaten, Ammoniakaten usw. in die Einzelbestandteile von drei Faktoren abhängig ist: Druck, Temperatur und chemischer Affinität. Beseitigt man nun den Druck als Variable, indem man ihn stets konstant nimmt, so bleibt die Zerfallstemperatur als einzige Funktion der Bindungsenergie übrig.

Wir können uns vorstellen, daß unter gleichem Druck zwei Kräfte einander entgegenarbeiten: Die chemische Affinität gibt den Molekülen die Tendenz, sich zu einem Komplex zu vereinigen, während die durch die Wärmeschwingungen hervorgerufene lebendige Kraft der Komponenten den Komplex wieder auseinanderzureißen strebt. Beim Zerfallspunkt ist also diese lebendige Kraft gerade gleich der chemischen Affinität, denn bei diesem Punkte werden gerade so viele Moleküle auseinanderreißen, als sich durch die Affinitätskraft wieder verketteten: es wird Gleichgewicht eintreten. Voraussetzung ist nur, daß der Zerfallsprozeß reversibel ist, wie dies bei Hydraten und Ammoniakaten ja der Fall ist.

Es muß also die Temperatur des Zerfalls ein Maßstab für die Energie der Nebenvalenz sein. Zunächst ist es möglich, durch Vergleich der Zerfallstemperaturen, z. B. von Ammoniakaten, die relative Größe der Affinität zu messen; sodann wird man auch durch thermodynamische Überlegungen, besonders durch Anwendung des Theorems von Nernst, zu absoluten Zahlen gelangen.

¹⁾ Vergl. z. B. H. Kaufmann, Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. Ferd. Enke.

Ich habe zunächst die Ammoniak-Tensionen von Verbindungen des Typus $\text{MX}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ gemessen, und dabei einige bemerkenswerte Resultate erhalten.

I. Valenzenergie und Atomvolumen.

Die Energie der Nebenvalenz ist, wie ich gefunden habe, eine Funktion des Atomvolumens des Zentralmetalls. In der folgenden Tabelle stelle ich die Atomvolumina der Metalle mit den Temperaturen zusammen, bei denen die Hexaammoniak-Verbindung des betreffenden Chlorids die Tension 500 mm zeigt¹⁾. Der Berechnung der Atomvolumina liegt die Zusammenstellung der Dichten von Baur²⁾ zu Grunde.

Zentralmetall	Atomvol.	Dissoziations-Temp. bei 500 mm
Be	5.26	Beim Erhitzen anderweitig zersetzt
Ni	6.59	165
Co	6.77	130
Fe	7.12	106.5
Cu	7.12	95
Mn	7.43	82
Zn	9.19	51
Cd	12.95	50.5
Mg	13.98	24.5
Hg, Sn, Pb, Ca, Sr, Ba	>14	Verbindung mit 6NH_3 nicht mehr bei Zimmertemperatur erhältlich.

Die Dissoziationstemperatur fällt also, wenigstens bei diesen Verbindungen, mit steigendem Atomvolumen des Metalls.

Die gleichen Verhältnisse herrschen bei den Ammoniakaten der Bromide, Jodide, Sulfate usw. Es ist wenig wahrscheinlich, daß es sich hier nur um einen Zufall handeln soll. Übrigens hat Hr. R. Linn im hiesigen Laboratorium das Verhalten substituierter Ammoniakate zu den gleichen Metallsalzen studiert. Obgleich diese Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, scheint sie bereits zu ergeben, daß das Molekularvolum der betreffenden organischen Base gleichfalls ein wesentlicher Faktor für die Beständigkeit der Verbindung ist.

Natürlich ist nicht zu erwarten, daß das Atomvolumen der einzige Faktor ist, der die Beständigkeit bestimmt, er ist nur einer von mehreren. Dies geht bei Betrachtung der Tabelle z. B. daraus hervor, daß Kupfer und Eisen, zwei Elemente von gleichem Atomvolumen,

¹⁾ Die Ammoniakate der Platinmetalle habe ich noch nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wenn sie sich der Regel gleichfalls fügen, so müssen sie etwa die Zersetzungsspannung des Zinkchlorid Ammoniak zeigen.

²⁾ Ph. Ch. 76, 569 [1911].

doch nicht ganz die gleiche Affinität zum Ammoniak besitzen. Die Zersetzungsspannung der Ammoniakate ist zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch. Berücksichtigen muß man dabei allerdings, daß die spezifischen Gewichte der Elemente durchaus nicht mit absoluter Genauigkeit feststehen, so daß auch hierdurch Fehler verursacht sein können. Sehr schön bestätigt sich die Regel beim Beryllium¹⁾. Hier sollte der Dissoziationspunkt bei sehr hoher Temperatur liegen; daß bei dieser Temperatur bereits anderweitige Zersetzung eintritt, ist nicht zu verwundern. Zweifellos ist aber die Ammoniak-Tension der Beryllium-Verbindung geringer als die der Nickel-Verbindung. So wurde z. B. für einen Druck von 175 mm beim Berylliumchlorid-Ammoniak eine Temperatur von 170° gefunden, während der gleiche Druck von der Nickel-Verbindung bereits bei 140° erreicht ist.

Die Beständigkeit der Hexaammoniak-Verbindungen nimmt also mit wachsendem Atomvolumen ab. Es ist sehr interessant, daß kein einziges der Metalle, deren Atomvolumen größer als 14 ist, bei Zimmertemperatur eine Hexaammoniak-Verbindung zu bilden vermag, sondern daß bei diesen höchstens Verbindungen mit zwei oder vier Ammoniak-Molekülen beständig sind. Auch die Erdalkalien, die enorme Atomvolumina haben (25—37), bilden davon keine Ausnahme, obgleich sie einen ganz anomalen, einzig dastehenden Typus von Ammoniak-Verbindungen aufweisen, nämlich solche mit 8 Mol. Ammoniak. Diese anomalen Verbindungen müssen zweifellos ganz anders gedeutet werden. Verbindungen mit 6 Volumen Ammoniak existieren bei ihnen nicht. Die Tension der Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ist übrigens auch eine sehr niedrige, sie fällt mit der des Magnesiumchlorid-Hexaammoniaks genau zusammen.

Man sieht aus der Tabelle ferner, daß der Einfluß des Atomvolumens um so mehr verschwindet, je größer das Atomvolumen ist. Während die Differenz der Volumina von Nickel und Kobalt nur 0.2 beträgt, sind die Dissoziations-Temperaturen um 35° verschieden; zwischen Cadmium und Magnesium dagegen haben wir eine Volumendifferenz von 1.0, der nur eine Temperaturdifferenz von 26° entspricht. Es scheint also, daß die Differenz der Dissoziations-Temperatur eine konstante Änderung mit einer Bruch- oder Wurzelfunktion des Volumens erfährt. Im Folgenden stelle ich einige Ausdrücke zusammen, welche in der Tat zeigen, daß sich aus Temperatur und Atomvolumen annähernd eine Konstante berechnen läßt. Unter T sind die absoluten Temperaturen verstanden, bei denen die Tension des Chlorid-Ammo-

¹⁾ Die Hexaammoniak-Verbindungen der Berylliumsalze wurden, ebenso wie zahlreiche andere, hier in Frage kommende Ammoniakate, bisher noch nicht beschrieben.

niaks 500 mm beträgt, v ist das Atomvolumen. Die Ausdrücke, bei denen auch die Temperatur radiziert ist, liefert die größte Konstanz, zum Vergleich ist auch das Produkt $T\sqrt[3]{v}$ beigegeben.

Verbindung	$\sqrt[3]{T} \cdot \sqrt[3]{v}$	$\sqrt[3]{T} \cdot \sqrt[3]{v}$	$T \cdot \sqrt[3]{v}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	14.2	39.2	840
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	14.0	38.0	762
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	13.9	37.5	730
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	13.8	36.9	708
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	14.5	36.7	688
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	14.4	37.7	679
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	16.1	42.1	758
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	16.1	42.5	717

Bei den Ammoniakaten der Bromide, Jodide usw. findet man in ganz gleicher Weise Konstanten. Es ergibt sich hieraus, daß man aus der Tension dieser Ammoniakate das Atomvolumen des Metalls wenigstens angenähert berechnen kann, natürlich auch umgekehrt aus dem Atomvolumen die Tension des Ammoniakates. Daß die Berechnung nur eine annähernde sein kann, ist selbstverständlich, da das Atomvolumen nicht die einzige Funktion ist, die die Tension des Ammoniakates bestimmt.

II. Einfluß des Anions auf die Valenzenergie.

Haben wir im vorigen Abschnitt einen der Faktoren des Kations kennen gelernt, der die Energie der Nebenvalenz und die direkte Anlagerung von Molekülen an das Zentralatom beeinflusst, so müssen wir uns nunmehr fragen: Sind Regelmäßigkeiten zu bemerken, nach denen die Anionen Einfluß auf die Anlagerung bezw. Abdrängung der addierten Moleküle besitzen? Solche Regelmäßigkeiten gibt es in der Tat.

Es ist eine alte Erfahrung, daß Jodide eine größere Neigung zur Komplexbildung besitzen, als Bromide, diese wieder eine größere als Chloride. Ich habe diese Verhältnisse zum ersten Male zahlenmäßig studiert, wobei sich Folgendes ergab:

Das Verhältnis der Temperaturen, bei denen z. B. Chlor- und Bromverbindung gleichen Druck besitzen, ist auch bei verschiedenem Zentralatom ein ziemlich ähnliches.

Beispiel: Bei 500 mm Druck beträgt die Dissoziations-Temperatur für die Hexaammoniak-Verbindungen von

	NiCl_2	NiBr_2	CoCl_2	CoBr_2
abs. Temp.	438°	469°	403°	438°

Es ist also

$$T_{\text{NiBr}_2} : T_{\text{NiCl}_2} = 469 : 438 = \mathbf{1.073},$$

$$T_{\text{CoBr}_2} : T_{\text{CoCl}_2} = 438 : 403 = \mathbf{1.086},$$

also nicht übermäßig verschieden.

Wir wollen als Mittelwert den Faktor 1.08 nehmen und mit seiner Hilfe aus der Tensions-Temperatur des Cadmiumchlorids bei 500 mm diejenige des Cadmiumbromids bei gleichem Druck theoretisch berechnen:

$\text{CdCl}_2, 6\text{NH}_3$ besitzt bei 323.5° die Tension 500 mm.

$$323.5 \times 1.08 = 349.3.$$

Praktisch gefunden wurde 347.5° , also ein Wert, der fast innerhalb der Versuchsfehler mit dem berechneten identisch ist. — Diesen Faktor 1.08 möchte ich als Tensionsmodul Cl/Br bezeichnen. Mit seiner Hilfe kann man also die Tension des Bromid-ammoniaks berechnen, wenn man diejenige des Chlorid-ammoniaks kennt. Diese wieder läßt sich in angenäherter Weise ermitteln, wie in Abschnitt I. angegeben. Natürlich existiert auch ein Tensionsmodul Br/J oder Cl/J oder SO_4/J usw. Ich habe alle dahingehörigen Verbindungen durchgemessen. Von der Wiedergabe des sehr umfangreichen Zahlenmaterials absehend (es wird in Kürze an anderer Stelle erscheinen), will ich hier nur hervorheben, daß diese Modulbeziehung zwar für die Mehrheit dieser Verbindungen annähernd gültig ist, daß aber auch größere Abweichungen und Ausnahmen vorkommen. Eine solche bilden z. B. die Ammoniakate des Zinks. Während bei allen andern Metallen der Modul Br/Cl wenigstens angenähert gleich 1.08 bis 1.10 ist, sind die Tensionen der Ammoniakate von Zinkchlorid, -bromid und -jodid fast identisch, der Modul in diesem Falle also fast gleich Null. Ja, wir haben hier den eigenartigen Fall, daß die Tension des Bromids sogar ein wenig größer ist, als diejenige des Jodids. Die Tension von 500 mm wird erreicht bei folgenden Temperaturen:

$\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3$
 51°

$\text{ZnBr}_2, 6\text{NH}_3$
 59.5°

$\text{ZnJ}_2, 6\text{NH}_3$
 55.5°

Gleichheit der Moduln wird wohl nur dann vorhanden sein, wenn die Abbauprodukte bei der Abspaltung von Ammoniak analog sind, wenn z. B. zunächst zwei Moleküle Ammoniak abgespalten werden. Es werden aber andere Verhältnisse auftreten, wenn etwa in einem Falle primär nur ein Molekül Ammoniak entweicht. Hierüber wird eine besondere Untersuchung notwendig sein, zumal die Vorarbeiten, die Isambert¹⁾ auf diesem Gebiete gemacht hat, un-

¹⁾ C. r. 1868 ff.

zuverlässig sind. Fast alle die bekannten Tensionsbestimmungen, die Isambert an Ammoniakaten gemacht hat, und die so vielen Chemikern zu Betrachtungen gedient haben, sind, wie ich gefunden habe, unrichtig. Der Typus der Kurven ist zwar richtig, sie liegen aber bei ganz falschen Temperaturen.

III. Andere Beziehungen zwischen den Tensionskurven.

Die gleichen Tensionsmoduln, die bei einem Druck von 500 mm gelten, sind auch für andere Drucke gültig. Diese Regel habe ich durch mehrere Hundert Tensionsmessungen bestätigt. Sie ist nichts anderes, als eine Spezialisierung der Regel von Ramsay und Young. Die Ammoniak-Dissoziation ist als ein Absieden des Ammoniaks aus der Verbindung anzusehen; folglich müssen auch die Regelmässigkeiten, die sich auf den Siedepunkt von Flüssigkeiten beziehen, auf die Dissoziation im reversiblen Gleichgewicht anwendbar sein. Wie scharf allerdings die Gesetzmässigkeit zu beobachten ist, ist überraschend. Ein Beispiel — durchaus nicht ein etwa besonders günstiges — möge dies erläutern:

Druck in mm	Dissoziationstemperatur des		$T_{J_2} : T_{Br_2}$
	$CdJ_2, 6NH_3$	$CdBr_2, 6NH_2$	
103	339	318	1.066
138	344	323	1.066
192	350.5	329	1.065
246	356	323.5	1.067
344	359.5	340	1.066
535	372.3	349	1.067
700	379	355.3	1.067
780	381.5	357.3	1.068
			1.066

Noch ein zweites Beispiel möge hierzu gegeben werden: das Verhältnis der Dissoziationstemperaturen von $ZnJ_2, 6NH_3$ und $ZnCl_2, 6NH_3$ bei gleichen Drucken:

Druck in mm	Dissoziationstemperatur des		$T_{J_2} : T_{Cl_2}$
	$ZnJ_2, 6NH_3$	$ZnCl_2, 6NH_3$	
268	316.5	312	1.014
367	322.5	318	1.015
479	328	323	1.014
545	330.5	326	1.014
636	333.5	329	1.012
682	334.5	330.5	1.012
767	336.5	333	1.011
			1.013

Die Abweichungen liegen vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Unterhalb eines Druckes von 150 mm werden derart konstante Werte nicht mehr erhalten; wahrscheinlich spielt hier die Adsorption des Ammoniakgases an die äußerst fein verteilten Verbindungen eine Rolle.

Die Ramsay-Youngsche Regel gibt nicht nur die Möglichkeit der Vorausberechnung von Tensionen bei den Ammoniakaten des gleichen Metalls, sondern man erhält sogar Konstanz, wenn man die Ammoniakate verschiedener Metalle vergleicht. Um die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs zu demonstrieren, verzichte ich in dieser Mitteilung darauf, alle Kurven in der Art zu vergleichen, wie dies oben für $\text{CdJ}_2/\text{CdBr}_2$ und $\text{ZnJ}_2/\text{ZnCl}_2$ geschehen ist, und bringe nur die Verhältnisse der Temperaturen, bei denen die untersuchten Körper die Tension 200 mm und 700 mm erreichen. Ich beschränke mich ferner darauf, nur eine Auswahl der untersuchten Verbindungen hier anzuführen; von den hier nicht angeführten macht keine einzige eine Ausnahme.

Verbindung	Dissoziationstemperatur bei		$T_1 : T_2$
	700 mm (T_1)	200 mm (T_2)	
$\text{NiCl}_2, 6 \text{NH}_3$	447	415.5	1.076
$\text{NiBr}_2, 6 \text{NH}_3$	460	429	1.059
$\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$	408	380.5	1.073
$\text{CoBr}_2, 6 \text{NH}_3$	448.5	414.5	1.082
$\text{FeCl}_2, 6 \text{NH}_3$	387	358	1.082
$\text{MnCl}_2, 6 \text{NH}_3$	362.5	335.5	1.080
$\text{ZnCl}_2, 6 \text{NH}_3$	331	307	1.078
$\text{ZnBr}_2, 6 \text{NH}_3$	339.5	315.5	1.076
$\text{ZnJ}_2, 6 \text{NH}_3$	335	312	1.074
$\text{CdCl}_2, 6 \text{NH}_3$	330.5	306.5	1.078
$\text{CdBr}_2, 6 \text{NH}_3$	355.5	330	1.077
$\text{CdJ}_2, 6 \text{NH}_3$	379	351	1.078
$\text{MgCl}_2, 6 \text{NH}_3$	303.5	283	1.073
$\text{CuCl}_2, 6 \text{NH}_3$	376	346	1.085

Mittel: 1.077

Die Konstanz ist also ausgezeichnet.

Es folgt aus dem Besprochenen, daß, wenn man eine einzige Tensionskurve genau aufgenommen hat, sich die ganze Tensionskurve eines anderen Hexaammoniakates berechnen läßt, wenn nur ein einziger Punkt davon ermittelt ist. Was hier für Ammoniakate gesagt ist, hat sicherlich auch seine Anwendung auf andere

Anlagerungs-Verbindungen, sowie auf jedes dissoziierende System überhaupt. Ja, selbst auf die Löslichkeit wird sich der Satz anwenden lassen, soweit dieselbe ohne Nebenerscheinungen, wie Ionisation, vor sich geht, denn die Löslichkeit ist eine Funktion der Tension, die der gelöste Körper im Raume des Lösungsmittels ausübt.

IV. Die Bildungswärmen.

Aus den Tensionskurven kann man bekanntlich nach der Formel $Q = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_2}{p_1}$ die Bildungswärmen berechnen. Matignon¹⁾ hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß für gleiche Drucke der Quotient aus Bildungswärme und absoluter Temperatur angenähert konstant ist, eine Regel, die der Troutonschen entspricht. Ich konnte durch meine Messungen diese Beobachtung vollauf bestätigen. Die Bildungswärmen sind um so geringer, je niedriger der Zersetzungspunkt liegt. Daher ist diejenige der Jodidkomplexe stets (außer, wie erwähnt, beim Zink) größer als die der Bromidkomplexe, diese größer als die der Chloride, während die Sulfate eine noch geringere Bildungswärme haben, die z. B. von den Hypophosphiten und zahlreichen anderen Salzen noch unterboten wird. Ich zweifle nicht, daß auch Moduln der Bildungswärme existieren, ebenso wie Tensionsmoduln. Aber die van t'Hoff'sche Formel gibt bereits für ganz geringe Beobachtungsfehler große Differenzen, so daß die Moduln der Bildungswärme nur angenähert in Erscheinung treten. Ich gebe im Folgenden so viel von den erhaltenen Resultaten, daß daraus hervorgeht, daß die Bildungswärme der Bromide stets höher als die der Chloride ist, nebst dem sich aus den Messungen ergebenden Wert für den Ausdruck $Q:T$. Unter t_1 , t_2 und t_3 ist die Temperatur bei 600, 200 und 500mm Druck verstanden, T_3 ist die absolute Temperatur bei 500mm. Es ist eigentlich nicht zulässig, ein so großes Tensionsintervall den Rechnungen zugrunde zu legen; da es sich hier aber nur um einen Vergleich handelt und bei großem Intervall die Beobachtungsfehler relativ klein werden so ist die Berechnungsart wohl gerechtfertigt. — Eine andere Methode zur Berechnung der Wärmetönungen würde sich aus der Nernst'schen Formel

$$\log p = - \frac{Q}{4.571 T} + 1.75 \log T + 3.3$$

ergeben.

¹⁾ C. r. 128, 103 [1899]; über Wert und Bedeutung dieser Regel vergl. z. B. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten, 1912, S. 127.

Verbindung	t ₁	t ₂	t ₃	Bild.-Wärme Q	Q : T ₃
Ni Br ₂ , 6 NH ₃	215	182.5	195.5	15.73 Cal.	0.034
Ni Cl ₂ , 6 NH ₃	170	142.5	165	14.71 »	0.033
Co Br ₂ , 6 NH ₃	171	141.5	165.5	13.71 »	0.031
Co Cl ₂ , 6 NH ₃	135	107.5	130	12.41 »	0.032
Zn Br ₂ , 6 NH ₃	63	42.5	59.5	11.36 »	0.034
Zn Cl ₂ , 6 NH ₃	55	33.6	51	10.27 »	0.032
Cd Br ₂ , 6 NH ₃	78.5	57	74.5	11.86 »	0.034
Cd Cl ₂ , 6 NH ₃	54.3	33.5	50.5	10.60 »	0.033
Cu Cl ₂ , 6 NH ₃	99.5	73.5	95	10.91 »	0.030
Mg Cl ₂ , 6 NH ₃	27.5	10	24.5	10.68 »	0.036
Fe Cl ₂ , 6 NH ₃	110.5	85	106.5	11.84 »	0.031
Mn Cl ₂ , 6 NH ₃	85.5	62.5	82	11.49 »	0.032

V. Ausführung der Versuche.

Die für die vorstehenden Versuche notwendigen Ammoniakate wurden sämtlich in der Weise bereitet, daß eine bestimmte Menge der entwässerten Metallverbindung in ein gewogenes Kugelrohr eingeführt und so lange mit Ammoniakgas behandelt wurde, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. War die Absorption beendet, so hatte die Masse, die sich anfangs stark erwärmte, wieder Zimmertemperatur angenommen. Verließ die Absorption sehr langsam, da die Tension des entstehenden Ammoniakates eine große war (Calciumchlorid, Magnesiumchlorid), so wurde wohl auch in einer Kältemischung abgekühlt. Benutzt man nicht mehr als 10 g des Metallsalzes, so ist die Sättigung bei flottem Durchleiten von Ammoniak fast stets in zwei Stunden erreicht.

Die Halogenide des Nickels, Kobalts, zweiwertigen Eisens, Zinks, Cadmiums, Magnesiums, Berylliums, das Kupferchlorid, die Sulfate von Nickel, Kobalt und Eisen nahmen sämtlich je sechs Moleküle Ammoniak auf. Mangan- und Zinksulfat, auch die Hypophosphite von Kobalt und Nickel, besaßen diese Aufnahmefähigkeit nicht und wurden daher vorläufig nicht gemessen.

Im Folgenden sind für die benutzten Hexaammoniakverbindungen, soweit sie bisher in der Literatur nicht beschrieben sind, die gefundenen und berechneten Zahlen für die Ammoniakzunahme des entwässerten Salzes angegeben.

Es wurden absorbiert von	0.46 g BeCl ₂	6.83 g MgCl ₂	8.76 g MgJ ₂	8.50 g CdBr ₂
NH ₃	0.62 g	7.20 g	3.22 g	3.18 g
Ber. für 6 Mol. NH ₃	0.59 »	7.31 »	3.20 »	3.18 »

Es wurden	7.96 g	10.10 g	7.18 g	6.83 g	4.10 g	9.99 g
absorbiert von	ZnBr ₂	ZnJ ₂	FeBr ₂	MnCl ₂	MnBr ₂	MnJ ₂
NH ₃	3.48 g	3.18 g	3.37 g	5.70 g	2.00 g	3.25 g
Ber. für 6 Mol. NH ₃	3.60 »	3.22 »	3.40 »	5.53 »	1.95 »	3.28 »

Die äußeren Eigenschaften dieser Verbindungen stehen mit den Angaben der Literatur im Einklang; diejenigen von ihnen, die bisher nicht beschrieben worden sind, ähneln vollkommen den bekannten. Für alle Verbindungen charakteristisch ist ihr geringes spezifisches Gewicht.

Die Ausführung der Messungen gestaltete sich sehr einfach. Die Substanz befand sich in einem Rundkölbchen von etwa 6 ccm Inhalt, das zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ gefüllt war. Dies Kölbchen hatte einen engen Hals, der mittels eines Bleirohres und Piceindichtung mit einem Manometer verbunden war. Das Manometer stand andererseits mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Zu Beginn des Versuches wurden Kölbchen und Manometer leer gepumpt und dann ein Ölbad angeheizt, in dem sich das Kölbchen befand. Durch einen Thermostaten konnte die Temperatur des Ölbadcs beliebig eingestellt werden. Man hielt so lange bei bestimmter Temperatur, bis das Quecksilber im Manometer nicht mehr stieg und notierte dann den zu dieser Temperatur gehörigen Druck im Manometer. Die Druckeinstellung war meist nach einer Viertelstunde beendet, so daß es möglich ist, innerhalb eines halben Arbeitstages die ganz genaue Temperatur-Druckkurve einer Verbindung aufzunehmen. Als viel weniger praktisch erwies sich die Anwendung eines Luftbades, in dem, wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft, die Erwärmung des Kölbchens wesentlich langsamer erfolgt.

Alle Kurven wurden wiederholt aufgenommen und die oben angegebenen Temperaturpunkte, aus denen sich nach den angegebenen Regeln auch alle anderen berechnen lassen, beanspruchen eine ziemlich große Genauigkeit. Die Fehlergrenzen dürften etwa einen Grad nicht übersteigen.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

168. L. Rügheimer und G. Ritter:
Über [β -Benzylimino-propyl]-methyl-keton --- ein Beitrag
zur Kenntniss der Keto-Enol-Isomerie.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1912)

Die im Nachfolgenden niedergelegte Untersuchung wurde durch die gelegentliche Beobachtung veranlaßt, daß Benzylamin und analoge Körper in molekularem Verhältniss mit Acetylaceton unter Wasseraustritt zu wohl charakterisierten Verbindungen zusammentreten:



Das Studium dieser Körper erschien im Hinblick auf die Konstitution des Acetylacetons ganz besonders geeignet, Aufschluß über gewisse Isomerieverhältnisse und den Einfluß zu erhalten, den der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch positivere Reste auf ein in β -Stellung befindliches Carbonyl ausübt.

Bereits vor längerer Zeit fand Möhlau¹⁾, daß bei einer entsprechenden Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester zwei Körper erhalten werden, die er als stereomere Formen des Benzylamino-crotonsäureesters, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, ansprach, und später fanden einerseits Behrend²⁾ und andererseits Knövenagel³⁾, daß auch zwei Formen des Einwirkungsproduktes von Ammoniak existieren, von denen auch gewisse Abkömmlinge gewonnen werden konnten⁴⁾.

Die vorerwähnte Auffassung Möhlau's in Betreff der Isomerie beim Kondensationsprodukt von Acetessigester und Benzylamin wurde von Hantzsch und v. Hornborstel⁵⁾ einer Erörterung unterzogen, auf welche hier hingewiesen sei. Sie finden die Deutung als Strukturisomerie (Amido-Imido-Form) und als Stickstoff-Isomerie ($\text{CH}_3\cdot\text{C}[:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$) für ebenso berechtigt.

Was nun den Körper aus Benzylamin und Acetylaceton betrifft, der bis jetzt allein zur Untersuchung herangezogen wurde, so macht

¹⁾ B. **27**, 3376 [1894].

²⁾ B. **32**, 544 [1899]. Behrend, Meyer und Buchholz, A. **314**, 200 [1901].

³⁾ B. **32**, 853 [1899].

⁴⁾ Behrend und Schreiber, C. **1900**, I, 536; A. **318**, 371 [1901]; Behrend und Lindner, A. **329**, 367 [1903]; Behrend und Hesse, A. **329**, 341 [1903]; Hennicke, A. **344**, 19 [1906].

⁵⁾ B. **30**, 3003 [1897].

sich der Eintritt des positiven Restes darin geltend, daß er in wäßriger Natronlauge unlöslich ist. Wenn aber die acide Natur des Acetylacetons und ebenso das Vorhandensein der Enolform durch die β -Stellung der beiden Carbonylgruppen veranlaßt ist, so lag die Annahme nahe, daß der fragliche Körper das noch verbliebene Sauerstoffatom in Ketobindung enthalte. Aber wir mußten uns bald überzeugen, daß diese Schlußweise irrig war. Wir glauben im Gegenteil, aus unseren Untersuchungen schließen zu sollen, daß der Körper mindestens zum großen Teile — es wird auf die Verhältnisse unten näher eingegangen werden —, ja möglicherweise ausschließlich, was zurzeit dahingestellt bleiben muß, in der Enolform



zu existieren vermag.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren unter Anwendung sehr verdünnten Alkalis konnten wir zwei Benzoylderivate isolieren, die sich, da sie mit Eisenchlorid keine Färbung geben und durch verdünntes alkoholisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt werden, als esterartige Abkömmlinge charakterisieren. Die Existenz zweier Formen des Benzoylderivates, von denen die eine, wie es die unten zu gebenden Beobachtungen wahrscheinlich machen, in die andere überzugehen vermag, führen wir auf das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung (Formel I) zurück; eine Deutung als Stickstoff-Stereoisomerie im Hantzsch-Wernerschen Sinne erscheint uns weniger annehmbar, da ähnliche Verhältnisse bei stickstofffreien Körpern bereits beobachtet sind¹⁾.

Salpetrige Säure wirkt auf das Produkt der Kondensation von Benzylamin und Acetylaceton unter Bildung eines Körpers ein, dessen Konstitution als [α -Oximino- β -benzylimino-propyl]-methylketon, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}_3$, aus seiner Zusammensetzung, seiner Löslichkeit in wäßrigem Alkali und seiner Indifferenz gegen Eisenchlorid unzweifelhaft hervorgeht.

Während die Einwirkung von Benzylamin auf Acetylaceton sehr leicht erfolgt, konnte eine Wasserabspaltung bei 6-stündigem Erhitzen von Acetylaceton mit Benzyl-methyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CH}_3$, auf 150° nicht beobachtet werden. Sie war selbst bei 200° nur gering, und erst bei 250° war sie nach 9-stündigem Erhitzen ein wenig reichlicher.

¹⁾ Claisen, A. 291, 109 [1896].

Auf die Gesamtheit dieser Ergebnisse gründen wir nun unsere Annahme, daß in dem Körper aus Acetylaceton und Benzylamin der Rest des letzteren in Form von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:$ (Formel I) und nicht von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH$ enthalten ist¹⁾.

Die Frage, ob das Enol-[β -Benzylimino-propyl]-methyl-keton ebenso wie sein Benzoylderivat in zwei stereoisomeren Formen zu bestehen vermag, ist bis jetzt experimentell nicht entschieden, doch zweifeln wir nicht an deren Existenzfähigkeit. — Was nun die Konstitution des eingangs erwähnten, analog aus Benzylamin und Acetessigester gebildeten Körpers betrifft, für den Möhlau die Existenz von zwei leicht ineinander überführbaren Formen nachgewiesen hat, so wird man nach unseren Untersuchungen die Formel $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ nicht mehr ohne weiteres abweisen dürfen. Bemerkenswerterweise geben nach Hantzsch und v. Hornborstel (a. a. O.) beide Formen mit Eisenchlorid Rotfärbung; allerdings auch mit Phenylisocyanat keine Reaktion.

Bei seinen schönen Untersuchungen über 1.3-Diketone kommt Claisen²⁾ zu dem Ergebnis, daß die Neigung zur Bildung der Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind, ein Resultat, das zweifellos durch die gegenwärtigen interessanten Arbeiten den Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform exakter zu definieren, Bestätigung finden wird. Nach unserem Befund ist nun auch die Enolform existenzfähig, wenn der Sauerstoff eines Carbonyls in dem 1.3-Diketon Acetylaceton durch einen positiven Rest ersetzt wird. Man darf wohl darin einen Hinweis erblicken, daß bei einer sukzessiven Änderung der beeinflussenden Radikale von der negativen zur positiven Natur hin die Größe der Begünstigung der Hydroxylform ein Minimum durchläuft³⁾.

Einwirkung von Benzylamin auf Acetylaceton.

Zur Darstellung des [β -Benzylimino-propyl]-methyl-ketons (Formel I) trägt man Acetylaceton allmählich unter Umschütteln in

¹⁾ A. und C. Combes, J. 1892, 1101, fassen die von ihnen aus Acetylaceton mit Ammoniak und rein aliphatischen Aminen erhaltenen Körper der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$ entsprechend konstituiert auf.

²⁾ A. 277, 206, 291, 37.

³⁾ Auf den Wechsel der Stabilität einer Hydroxylgruppe in ähnlicher Weise in einem anderen Falle hat Rügheimer (B. 39, 1655 [1906]) früher hingewiesen. — Nach E. Fischer und C. Bülow (B. 18, 2134 [1885]) gibt das Imid $C_{10}H_{10}O : NH$ des Benzoylacetons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; die Verhältnisse bedürfen daher noch weiterer Klärung.

molekularer Menge in Benzylamin ein; es scheidet sich zunächst ein fester Körper, wohl ein Salz, ab, der sich bei weiterem Zusatz infolge der Erwärmung wieder verflüssigt. Gegen allzu starkes Erhitzen sorgt man durch Kühlen. Man erhält ein Öl, in dem Wassertropfen schweben. Nachdem man zur Vollendung der Reaktion und zum Vertreiben des Wassers etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, unterwirft man der Destillation im Vakuum, wobei fast die Gesamtmenge innerhalb enger Siedegrenzen übergeht. Nochmalige Destillation liefert ein bei $183-183.5^{\circ}$ unter 17 mm Druck siedendes Produkt, das bei nicht zu hoher Zimmertemperatur in der Vorlage zum größten Teil, im Eisschrank bis auf geringe Mengen anhaftenden Öles zu tafelförmigen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen nach dem Abpressen bei etwa 24° . Die zunächst geringe Gelbfärbung des Körpers in flüssigem Zustande verstärkt sich wesentlich beim Stehen desselben als Öl. Er ist nicht löslich in Natronlauge; seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

0.1525 g Sbst.: 0.4256 g CO_2 , 0.1123 g H_2O . — 0.2127 g Sbst.: 13.8 ccm N (17.5° , 764.8 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 76.12, H 7.99, N 7.42.
Gef. » 76.11, » 8.24, » 7.57.

Eine nochmalige Kondensation des eben beschriebenen Körpers mit Benzylamin unter Wasserabspaltung konnte nicht bewirkt werden. Es wurden gleichmolekulare Mengen im Bombenrohr auf 100 , 140 , 210 und schließlich auf 230° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte zuletzt nur eine dunklere Färbung angenommen, und beim Öffnen entwich ein nach Ammoniak riechendes Gas. Bei der Destillation unter 15 mm Druck zeigte es sich, daß ein großer Teil des Benzylamins und des Benzyliminopropyl-methyl-ketons unverändert geblieben war, und erst über 187° ging eine kleine Menge eines anderen, in der Vorlage erstarrenden Körpers über. Um dessen Natur festzustellen, haben wir eine hierfür genügende Menge durch 7-stündiges Erhitzen der Ausgangskörper nur auf 180° , im übrigen in der gleichen Weise dargestellt. Durch Abpressen, öfteres Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt, schmolz der Körper bei $62-66^{\circ}$. Er krystallisierte aus Äther in Nadeln, war leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich, wenn auch weniger, in Ligroin. Aus Analyse und Eigenschaften glauben wir schließen zu dürfen, daß Benzyl-acetamid, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vorlag.

0.1251 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 11.5 ccm N (17.5° , 766.8 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 72.42, H 7.43, N 9.42.
Gef. » 72.64, » 7.80, » 9.79.

Nach Amsel und A. W. Hofmann ¹⁾ siedet der Körper (zuerst von Strakosch ²⁾ erhalten) unter gewöhnlichem Druck über 300° und schmilzt bei 60—61°; im übrigen stimmen die Angaben über Löslichkeit mit unseren Beobachtungen.

Sollte das Nichtgelingen einer der ersten analogen zweiten Einführung des Benzylaminrestes in das Acetylaceton damit zusammenhängen, daß das β -Benzyliminopropyl-methylketon ausschließlich aus der Enolverbindung besteht?

[α -Oximino- β -benzylimino-propyl]-methylketon,
 $\text{CH}_3.\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{C}(\text{:NOH}).\text{CO}.\text{CH}_3.$

Als bequem für die Darstellung erwies sich folgendes Verfahren: 5 g β -Benzyliminopropyl-methylketon werden in 40 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und beständigem Schütteln tropfenweise eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 4 g Wasser eingetragen. Es tritt allmählich Rotfärbung ein. Die schließlich dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird unter kräftigem Rühren langsam in eine auf 0° abgekühlte, konzentrierte Lösung von 36 g Natriumcarbonat gegeben, so daß schließlich noch schwach saure Reaktion vorhanden ist. Der matt orangefarben sich abscheidende Körper erstarrt mit der Zeit vollständig. Man filtriert, wäscht gut aus und trocknet auf Fließpapier. 10 g Ausgangsmaterial lieferten 8.7 g Oxim.

Der Körper wurde aus heißem Benzol bis zum konstant bleiben des Schmelzpunkt umkrystallisiert. Stereoisomere zu erhalten, wurde nicht versucht.

0.1264 g Sbst.: 0.3047 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.1235 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 752.4 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 66.00, H 6.47, N 12.87.
 Gef. » 65.74, » 6.48, » 12.91.

Das Oxim bildet farblose, bei 126—127° schmelzende Krystalle, die von Natronlauge leicht unter Gelbfärbung aufgenommen werden, deren alkoholische Lösung aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Es ist leicht löslich in heißem Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich auch in Äther.

Wurde das Oxim in siedende, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die unter Gasentwicklung eintretende Reaktion alsbald durch Kühlen wieder gehemmt, so konnte durch Äther ein stickstoffhaltiges Produkt entzogen werden, das wohl im wesentlichen aus dem γ -Oxim des β,γ,δ -Triketopentans, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{:NOH}).\text{CO}.\text{CH}_3$, bestand. Wurde die Lösung des durch Aufnehmen in Essigester und Wiederausfällen mit Ligroin einigermaßen gereinigten, bei etwa 65° schmelzenden Körpers (das reine Oxim des Triketopentans schmilzt bei 75°³⁾) in

¹⁾ B. 19, 1284 [1886].

²⁾ B. 5, 697 [1872].

³⁾ Zanetti, B. 26 Ref., 598 [1893].

thiophenhaltigem Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so bildete sich an der Berührungsstelle eine rosarote Zone ¹⁾.

Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali auf $[\beta\text{-Benzylimino-propyl}]\text{-methyl-keton}$.

Es möge der folgende Versuch hier mitgeteilt werden: Auf 15 g nach der Kondensation von Benzylamin und Acetylaceton durch einmaliges Fraktionieren im luftverdünnten Raum gereinigtes Keton wurden 13 g Benzoylchlorid und 50 ccm 2-n. Natronlauge, die man mit 250 ccm Wasser verdünnt hatte, also 1 $\frac{1}{3}$ -prozentige Lauge, verwendet. Die letztere wurde in 5 Portionen zugesetzt, das Benzoylchlorid tropfenweise unter ständigem Schütteln eingetragen und dafür gesorgt, daß stets alkalische Reaktion vorhanden war. Die Operation nahm etwa 1 Stunde in Anspruch. Das beim Stehen erstarrende oder am besten durch Zusatz einer Spur schon dargestellten Benzoylderivates zum Erstarren gebrachte Produkt wurde zur Entfernung noch anhaftenden Benzoylchlorids gründlich mit der alkalischen Flüssigkeit im Mörser durchgearbeitet, dann an der Pumpe abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Es wurden 20 g lufttrockner Substanz erhalten. Man würde 23.2 g zu erwarten haben, wenn der Prozeß der Benzoylierung glatt verlaufen wäre. Das ist indessen nicht der Fall.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus der eben genügenden Menge heißen Alkohols umkrystallisiert und die Mutterlauge jedesmal vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Die Rückstände mögen mit A, B und C bezeichnet werden. Rückstand A erstarrte bis auf eine Spur anhaftenden Öls, von dem er durch Aufstreichen auf Ton befreit wurde.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol, Vereinigen mit B und weitere mehrmalige Krystallisation wurden schließlich tafelförmige oder blättrige Krystalle vom Schmp. 106–107° erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 762.7 mm).

C₁₄H₁₃ON. Ber. C 79.57, H 6.20, N 6.65.

Gef. » 79.72, 79.27, » 6.47, 6.39 » 6.69.

Es lag somit Benzyl-benzamid²⁾, C₆H₅.CH₂.NH.CO.C₆H₅, vor. Ein Teil des Benzyliminopropyl-methylketons hatte Spaltung in Acetylaceton und Benzylamin erlitten, dessen Benzoylderivat gebildet wurde.

Der Rückstand C bestand oder bestand doch im wesentlichen aus einem anderen Körper, dessen Natur nicht aufgeklärt ist. Er entsteht nur in kleiner

¹⁾ Nach Sachs und Röhmer, B. **35**, 3311 [1902], empfindliche Reaktion auf Triketopentan.

²⁾ Vergl. Beckmann, B. **23**, 3332 [1890].

Menge und enthält weniger Kohlenstoff, sowohl als der eben beschriebene, als auch das benzoylierte Benzyliminopropyl-methylketon.

Das von A, B und C befreite Produkt wurde jetzt aus einer etwas größeren Menge heißen Alkohols umkrystallisiert. Das Ausrystallisierte schmolz nunmehr bei 124–130° (E), der beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand bei 111–124° (D). Beide stellen Gemenge der isomeren Benzoylderivate des Enol- β -Benzyliminopropyl-methylketons dar: aus E wurde, wie hier vorausgeschickt werden mag, ein solches Benzoylderivat vom Schmp. 132°, aus D ein bei 119–121° schmelzendes isoliert.

Die Reindarstellung des niedriger schmelzenden ist mit Schwierigkeiten verknüpft. D wurde noch dreimal aus kleinen Mengen heißen Alkohols umkrystallisiert. Die Substanz schmolz dann im wesentlichen bei 116–124°, und die Schmelze war bei 128° klar: in den Mutterlaugen verblieb verhältnismäßig wenig. Man löste nunmehr in nicht zu wenig Benzol und versetzte mit allmählich gesteigerten Mengen Petroläther, wobei man nach jedesmaligem Zusatz längere Zeit stehen ließ, das Ausscheiden des höher schmelzenden Körpers durch eingebrachte Spuren desselben anregte und die Mutterlauge abtrennte, bis diese schließlich beim freiwilligen Verdunsten eine einheitlich aussehende, aus Nadeln bestehende Krystallisation, frei von den kleinen Säulen und Tafeln des höher schmelzenden Benzoylderivats, hinterließ. Da die durch Petroläther zur Abscheidung gebrachten Krystalle ein — allerdings an dem höher schmelzenden Isomeren reicheres — Gemenge darstellen, so ist die Ausbeute nur gering.

0.1249 g Subst.: 0.3548 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.76, H 6.53.

Gef. » 77.47, » 6.69.

Das niedriger schmelzende *O*-Benzoyl- $[\beta$ -benzyliminopropyl]-methylketon schmilzt, wie oben erwähnt, bei 119–121°. Hierzu einige erläuternde Worte. Versuchte man, in der gewöhnlichen Weise den Schmelzpunkt zu bestimmen, so wurde ein gleichmäßiges, glattes Schmelzen nicht beobachtet; auch wenn man eine Probe in ein vorher auf 104–116° erhitztes Bad brachte, trat bei 119–120° nach vorherigem Erweichen Schmelzen ein, aber vollständige Verflüssigung meist erst bei 122–123°, ja unter Umständen lag dieser Punkt noch einige Grade höher; stets war zunächst die Bildung einer trüben Schmelze bemerkbar. Brachte man dagegen eine Probe im Capillarrohr in ein auf 120° erhitztes Bad unter langsamer Temperatursteigerung, so schmolz die Substanz rasch und war bei 121° vollständig verflüssigt; bei Verwendung eines nur auf 119° erhitzten Bades wurde zunächst teilweise und bei 121° vollständige Verflüssigung beobachtet.

Die beschriebenen Erscheinungen wiesen auf eine Umwandlung des in Rede stehenden Körpers in das höher schmelzende Benzoylderivat hin. Um dies sicherer festzustellen, haben wir eine kleine Menge 20–25 Minuten im Ölbade erhitzt. Die Temperatur schwankte mehrere

Grade um 124° . Da die wiedererstarnte Schmelze alsbald erkennen ließ, daß eine vollständige Umwandlung nicht erzielt war, wurden aus dem Rückstand, der bei der freiwilligen Verdunstung der alkoholischen Lösung jener hinterblieb, die Krystalle vom Aussehen des Isomeren ausgelesen. Sie schmolzen bei $122-128^{\circ}$. In Rücksicht auf die Möglichkeit einer Umwandlung des *O*-Benzoylderivates in ein *C*-Benzoylderivat beim Erhitzen wurde sowohl die alkoholische Lösung der ausgesuchten als der zurückgelassenen Krystalle auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid untersucht; beide geben damit keine Färbung. Ein *C*-Benzoylderivat würde sehr wahrscheinlich durch Eisenchlorid gefärbt werden. — Weitere Versuche zur Erzielung eines glatteren und vollständigeren Übergangs des niedrig schmelzenden Isomeren in das hochschmelzende anzustellen, verbot die geringe Menge des zur Verfügung stehenden, von diesem vollständig freien Materials.

Das höher schmelzende *O*-Benzoyl- $[\beta$ -benzylimino-propyl]-methylketon rein darzustellen, hatte keine Schwierigkeiten. Zweimaliges Umkrystallisieren der Fraktion E (s. oben) aus heißem Benzol genügte. Vorheriges einstündiges Erhitzen von E im Ölbad auf 130° (behufs möglicher Umwandlung des verunreinigenden niedrigschmelzenden Isomeren) bot keinen Vorteil, da dabei ein kleiner Teil weitergehend zersetzt wurde.

Der Körper schmilzt bei 132° . Er ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Isomere. Aus heißem Benzol, das ihn ziemlich leicht aufnimmt, fällt er beim Erkalten in derben Aggregaten meist tafelförmig ausgebildeter Krystalle. Er ist in kaltem Alkohol schwer löslich, ziemlich schwer auch in heißem, aus dem er sich in kleinen, wohl ausgebildeten Tafeln und Säulen abscheidet; er ist löslich auch in Äther.

0.1171 g Sbst.: 0.3353 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 7.1 ccm N (21° , 764 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 77.76, H 6.53, N 4.79.

Gef. » 78.09, » 6.95, » 5.04.

Beide Formen des Benzoylderivats gaben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Beide wurden unter der Einwirkung verdünnten, wäßrig-alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt.

Die Körper blieben mit einer nicht ganz 5-prozentigen Lösung, hergestellt aus 1 Tl. Kaliumhydroxyd, 2 Tln. Wasser und 18 Tln. Alkohol, etwa 24 Stunden stehen. Der sodann mit sehr verdünnter Essigsäure neutralisierten, durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreien und mit Äther ausgeschüttelten Lösung konnte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoesäure entzogen werden.

Unsere Annahme, daß die Existenz zweier *O*-Benzoylderivate auf das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung — $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}:\text{C}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_3$ — zurückzuführen sei, wurde oben begründet. Unsere ferner oben geäußerte Ansicht in Betreff der relativen Menge der Enolform des β -Benzyl-iminopropyl-methylketons stützt sich auf die quantitativen Verhältnisse, in welchen die Bestandteile in dem Produkt der oben beschriebenen Benzoylierung sich vorfanden. In den aus 15 g hierbei erhaltenen 20 g mögen, nach den gewogenen Mengen der einzelnen Fraktionen zu urteilen, etwa 8 g Nebenprodukte enthalten gewesen sein. Wenn man hier, wo es sich um einen in Alkali nicht löslichen Körper handelt, aus der Menge der *O*-Benzoylprodukte einen Rückschluß auf diejenige des Enols machen darf, so war demnach mindestens etwa die Hälfte in dieser Form vorhanden. In Betreff der anderen Hälfte bleibt es zunächst fraglich.

Die Bildung eines *C*-Benzoylderivats konnte nicht nachgewiesen werden. Ein solches würde sehr wahrscheinlich in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid gefärbt worden sein. Es wurden alle erhaltenen Fraktionen in dieser Richtung geprüft, ausgenommen die geringen Anteile, welche andere, sich mit Eisenchlorid färbende Körper (unverändertes Benzyliminopropyl-methylketon, durch Zersetzung entstandenes Acetylaceton, aus diesem gebildetes *C*-Benzoyl-acetylaceton) enthalten konnten. Wenn überhaupt ein *C*-Benzoylderivat des Benzyliminoketons entstanden ist, so doch jedenfalls nur in sehr geringer Menge.

Vielleicht gelingt es, durch Abänderung der Methode der Benzoylierung einen glatteren Verlauf zu erzielen.

169. L. Rügheimer und G. Ritter: Über 3-Methoxy-4,5-methylenedioxy-benzylamin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Als Ausgangskörper für die Darstellung des Methoxy-methylenedioxy-benzylamins, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(:\text{O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CH}_2.\text{NH}_2^1$, diente der zuerst von Semmler erhaltene Myristicinaldehyd¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(:\text{O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CHO}^1$, dessen Oxim der Reduktion unterworfen wurde.

Oxim, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(:\text{O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CH}:\text{NOH}^1$. Zu einer heißen Lösung von 10 g Myristicinaldehyd in 70 g Alkohol wurde eine siedende Lösung

¹⁾ Semmler, B. **24**, 3818 [1891]; s. a. Thoms, B. **36**, 3451 [1903]; Salway, Soc. **95**, 1208 [1909].

von 7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 g des gleichen Mittels und hierauf eine heiße, möglichst konzentrierte, alkoholische Lösung von 25 g Natriumacetat gesetzt. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Eindampfen auf etwa ein Drittel des Volumens wurde in kaltes Wasser eingetragen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Oxim schmolz roh bei 156°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt bei 159–160°, nachdem bereits etwas früher Sinterung eingetreten war.

0.1364 g Subst.: 8.9 ccm N (21.5°, 770 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.20. Gef. N 7.60.

Methoxy-methylendioxy-benzylamin,
 $C_6H_2(OCH_3)^3(:O_2CH_2)^{4,5}.CH_2.NH_2^1$.

Zur Darstellung wurde das Oxim (je 10 g) mit Zinkstaub (20 g) und Essigsäure (80 g von 50 %) reduziert. Die letztere wurde in einem Kolben mit langem Hals auf dem Wasserbade erhitzt und Oxim und Zink sehr allmählich unter starkem Rühren mit der Turbine mit der Vorsicht eingetragen, daß das Reduktionsmittel stets im Überschuß war. Die Operation soll zweckmäßig etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nehmen. Man erwärmte hierauf unter ständigem Rühren noch 2½ Stunden auf dem Wasserbade und ließ 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurde sodann filtriert, das gelöste Zink in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink durch Filtration entfernt. Dabei ist gutes Auswaschen und starkes, wiederholtes Abpressen des letzteren erforderlich.

Die Weiterverarbeitung geschieht am besten folgendermaßen: Man versetzt mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Das zurückbleibende Salz rührt man mit wenig Wasser an und versetzt mit Kalihydrat in Stangen, bis dieses nicht mehr gelöst wird. Die dann obenauf schwimmende Base wird abgehoben und der hierbei nicht zu entfernende Teil durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Man reinigt das Amin durch Fraktionieren im luftverdünnten Raum. Aus 70 g Oxim wurden so 56 g des Chlorhydrats und weiter 48 g rohe und 36½ g reine Base erhalten.

0.1819 g Subst.: 0.3969 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.62, H 6.12.

Gef. » 59.51, » 5.75.

Das 3-Methoxy-4,5-methylendioxy-benzylamin ist eine kräftige Base, die unter 16.5 mm Druck bei 172.5° siedet. — Wir versuchten, das Amin über das Acetal $C_6H_2(OCH_3)^3(:O_2CH_2)^{4,5}.CH_2^1.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ in ein Isochinolinderivat auf dem gleichen Wege

überzuführen, der von Rügheimer und Schön¹⁾ für das 3.4-Dimethoxy-benzylamin, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ausgearbeitet wurde. Wir konnten durch Einwirkung von Chloracetal auf das Amin jenes Amidoacetal darstellen — das von Salway²⁾ bereits in anderer Weise erhalten wurde —, der Bewirkung des Ringschlusses unter Eingriff der Seitenkette in den Benzolkern stellten sich indessen Schwierigkeiten in den Weg. Es ist dies sehr bemerkenswert, wenn man den anscheinend geringen Unterschied in dem Aufbau der beiden Amine beachtet.

Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_3N \cdot HCl$. Krystallsterne vom Schmp. 222° . Die alkoholische Lösung fluoresciert grün.

0.1632 g Subst.: 0.1050 g AgCl.

$C_9H_{12}O_3NCl$. Ber. Cl 16.29. Gef. Cl 15.87.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Fällt aus heißem Wasser beim Erkalten in gelben, kleinen Nadelchen und Blättchen aus. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich.

0.2132 g Subst.: 0.0542 g Pt.

$C_{18}H_{24}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.24. Gef. Pt 25.42.

Quecksilbersalz, $(C_9H_{11}O_3N, HCl)_2HgCl_2$. Fällt beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Quecksilberchloridlösung. Krystallisiert aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser, in dem es sich ziemlich leicht löst, beim Erkalten in Büscheln breiter, langer Nadeln. Schwerer in Alkohol als in Wasser löslich. Schmp. 215° .

0.7424 g Subst.: 0.2462 g HgS.

$C_{18}H_{24}O_6N_2Cl_4Hg$. Ber. Hg 28.36. Gef. Hg 28.58.

Pikrat, $C_9H_{11}O_3N, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Blättrige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, selbst in heißem.

0.1336 g Subst.: 16.2 ccm N (23° , 763.3 mm).

$C_{15}H_{14}O_{10}N_4$. Ber. N 13.69. Gef. N 13.79.

[3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-phenyl-harnstoff, $(C_9H_9O_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Das Amin wird mit Phenylisocyanat unter Kühlen zusammengebracht und die erstarrte Masse noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, haarfeinen Nadeln vom Schmp. 174° , die in kaltem Alkohol und in Äther schwer löslich sind, leichter in heißem Benzol.

0.1243 g Subst.: 0.2928 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 63.96, H 5.37.

Gef. » 64.24, » 5.63.

¹⁾ B. 41, 17 [1908]; B. 42, 2374 [1909]; vergl. die Dissertation von P. Schön, Kiel 1909.

²⁾ Soc. 95, 1211 [1909].

[3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-phenyl-thioharnstoff, $(C_9H_7O_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. Das Amin wird mit der nötigen Menge Phenylsenföl 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das zunächst leimartige Produkt erstarrt beim Stehen krystallinisch. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Benzol, namentlich in der Hitze, löslich. Er krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen Platten, die sich säulenförmig über einander lagern. Schmp. 143° .

0.1520 g Sbst.: 0.1140 g SO_4Ba .

$C_{16}H_{16}O_3N_2S$. Ber. S 10.14. Gef. S 10.30.

[β -3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzylimino-propyl]-methyl-ke-ton, $CH_3.C[:N.CH_2^1.C_6H_2(OCH_3)^3(O_2CH_2)^{4,5}].CH_2.CO.CH_3$. Das Amin und Acetylaceton, zu gleichen Molekülen zusammengebracht, wirken unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung auf einander ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die zunächst glasig erstarrte Masse wurde mit der Zeit krystallinisch. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem, hochsiedendem Ligroin schmolz der Körper bei 73° . Der Analyse zufolge ist das Kondensationsprodukt in diesem Zustande noch nicht ganz frei von Beimengungen.

0.1230 g Sbst.: 0.2908 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_4N$. Ber. C 63.84, H 6.51.

Gef. » 64.48, » 6.29.

Der Körper ist schwer in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich. Er ist bis jetzt nicht in Rücksicht auf die durch die Resultate der vorhergehenden Abhandlung angeregten Fragen untersucht; mit der oben gegebenen Formel soll daher eine Ansicht in Betreff der Konstitution des sauerstoffhaltigen Restes nicht geäußert werden.

170. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz: Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

Hrn. Wilhelm Manchot zur Antwort.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Aus der Mitteilung des Hrn. Wilhelm Manchot im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ könnte geschlossen werden, daß wir²⁾ eine bereits früher beobachtete Tatsache, nämlich die Flüchtigkeit des Vanadins mit Flußsäuredämpfen, erneut publiziert, ohne die Literatur darüber berücksichtigt zu haben. Über die Flüchtigkeit des Vanadinpentoxyds mit Flußsäure haben wir weder Versuche angestellt noch

¹⁾ B. 45, 1154 [1912]. ²⁾ B. 44, 2582 [1911].

auch die Absicht dazu gehabt. Wir haben lediglich zu dem Zweck, die Rolle des Calciumfluorids bei der aluminothermischen Darstellung von Vanadinmetall nach Prandtl und Bleyer¹⁾ aufzuklären, konstatiert, daß sich beim Erhitzen eines völlig trocknen Gemenges von Calciumfluorid und Vanadinpentoxyd flüchtige Vanadinoxynfluoride bilden, welche sich an feuchter Luft unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd zersetzen. Diese Tatsache hat vor uns niemand bekannt gegeben.

Daß eine Lösung von Vanadinoxynen in Flußsäure beim Abdampfen einen Rückstand hinterläßt, der beim Glühen flüchtige Vanadinoxynfluoride abgibt, hat vor Manchot und Fischer²⁾ schon A. Guyard³⁾ beobachtet, und schon Berzelius hat festgestellt, daß beim Abrauchen von Vanadinpentoxyd mit Fluoriden und konzentrierter Schwefelsäure kein Vanadin flüchtig geht. Die Richtigkeit dieser Angaben, welche sich auch in Gmelin-Krauts Handbuch⁴⁾ finden, aber Manchot und Fischer entgangen sind, konnte der eine von uns schon vor Jahren bei Gelegenheit einer nicht publizierten Untersuchung über die Trennung von Vanadinsäure und Kieselsäure bestätigen. Wir hatten aber keine Veranlassung, sie bei dieser Gelegenheit zu erwähnen.

München, am 21. April 1912.

171. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús: Selbsteduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung.

[Mitteilung a. d. Chem. Labor. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 9. April 1912.)

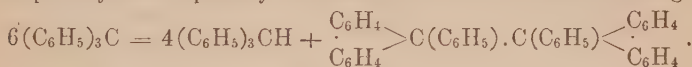
Das Triphenylmethyl ist sehr stark lichtempfindlich. Schon im diffusen Licht von Innenräumen konnten wir bei 2-prozentigen Lösungen in Benzol nach wenigen Stunden völlige Entfärbung beobachten. Eine Lösung von 9.49 g reinem, umkrystallisiertem Triphenylmethyl in 350 ccm Benzol, die in einem zugeschmolzenen Kolben dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurde, begann nach 20 Tagen, farblose, blättrige Krystalle abzuscheiden. Nach 45 Tagen war die Lösung vollkommen farblos geworden. Diese totale Entfärbung läßt sich nur an optisch reinen Triphenylmethylösungen beobachten, welche aus reinem Chlorid, in der Kälte, mittels molekularem Silber bereitet wurden. Die Verwendung unedler, etwa durch Eisen verunreinigter Metalle und ebenso Erhitzung führt zur Bildung ebenfalls gelb ge-

¹⁾ B. 43, 2602 [1910]. ²⁾ A. 357, 133 [1907]. ³⁾ Bl. [2] 25, 351 [1876].

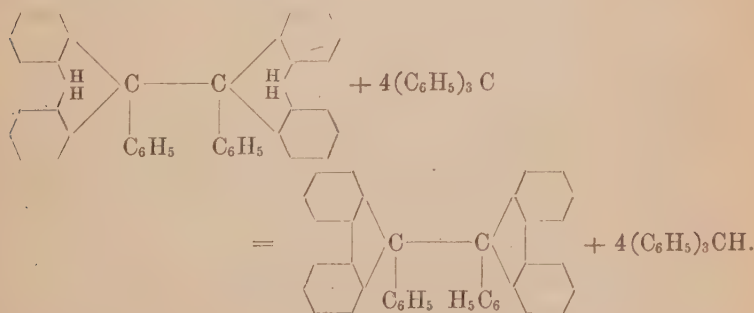
⁴⁾ 6. Aufl. [1897] II, 2, 257; 7. Aufl. III, 2, 113 und 115.

färbter, aber lichtbeständiger Verunreinigungen. Auf diese Weise erklärt sich der Widerspruch dieser Beobachtungen mit Gombergs¹⁾ Angabe, daß sich Lösungen von Triphenylmethyl in Benzol im diffusen Licht länger als ein Jahr aufbewahren lassen, »ohne nur mehr als spurenweise Zersetzung zu zeigen.« Im direkten Sonnenlicht erhielten Gomberg und Cone neben Triphenylmethan und einem Öl zwei schwer trennbare, mit Triphenylmethyl-peroyd verunreinigte, nicht analysierte Körper vom Schmp. 237° und 194°. Da sich bei der Belichtung in Tetrachlorkohlenstofflösung kein Triphenylmethan bildete, glaubte Gomberg, daß das als Lösungsmittel dienende Benzol selbst als Reduktionsmittel an der Lichtreaktion teilnehme.

Wir konnten nun feststellen, daß Triphenylmethyl in Benzollösung schon durch diffuses Licht unter völliger Entfärbung in vollkommen glatter Reaktion quantitativ in Triphenylmethan und Di-biphenylen-diphenyl-äthan zerfällt nach der Gleichung:



Das sonst noch reaktionsfähigere Tri-biphenyl-methyl zeigt zum Unterschied gegen das Triphenylmethyl nach 45-tägigem Aussetzen am diffusen Lichte keine Verringerung der Farbintensität. Aus dieser Tatsache, daß nur das in beiden Formen²⁾ (farbloses Hexaphenyläthan und farbiges Triphenylmethyl) existierende Methyl diese Lichtreaktion gibt, das nur in der gefärbten, monomolekularen Form auftretende Tribiphenylmethyl³⁾ dagegen nicht, ergibt sich die Auffassung, daß bei der Lichtreaktion eine gegenseitige Einwirkung der beiden Formen des Triphenylmethyls stattfindet: Das leicht dissoziierbare Hexaphenyl-äthan wird durch das Triphenylmethyl zum schwer dissoziierbaren, energieärmeren Di-biphenylen-diphenyl-äthan reduziert:



¹⁾ Gomberg und Cone, B. **37**, 3545 [1904].

²⁾ Schmidlin, B. **41**, 2472 [1908].

³⁾ Schlenk, Weickel und Herzenstein, A. **372**, 5.

Bestimmte theoretische Gesichtspunkte für das Verhältnis zwischen Triphenyl-methyl, Hexaphenyl-äthan und Di-biphenylen-diphenyl-äthan ergeben sich aus Werners¹⁾ Ansicht, wonach durch übermäßige Beanspruchung der Affinität des Methan-Kohlenstoffatoms durch die drei Aryle für die vierte Valenz ein ungenügender Affinitätsbetrag verbleibt.

Der weitere Ausbau dieses Gedankens läßt auch die abnormen Erscheinungen bei der Triphenyl-essigsäure²⁾ und bei den phenylierten Äthanderivaten³⁾ deduzieren. Nicht allein in den farbigen Derivaten, sondern auch in den farblosen Verbindungen, wie Triphenyl-methan, Triphenyl-essigsäure, deren Chlorid und Nitril, ist bekanntlich die Carbinolvalenz stark abgeschwächt und nicht etwa »recht stark«, wie Baeyer⁴⁾ angenommen hat. Es liegt somit auch kein Grund vor, mit Baeyer einen prinzipiellen Unterschied zwischen der farbigen und der farblosen Reihe zu machen und das Wernersche Prinzip so abzuändern, daß es nur in der farbigen Reihe Geltung haben soll.

Der Phenylrest entzieht ganz allgemein dem in direkter Bindung befindlichen Kohlenstoffatom (nicht aber dem Siliciumatom)⁵⁾ immer einen sehr hohen Affinitätsbetrag, und zwar wohl deswegen, weil nicht allein ein Affinitätsausgleich zwischen dem einen direkt verbundenen Kohlenstoffatom des Benzolkerns und dem Methankohlenstoff stattfindet, sondern weil sich zugleich die zentrischen Valenzen des Benzolkerns am Methankohlenstoff⁶⁾ teilweise absättigen. Durch Anhäufung der Phenylgruppen tritt dann der Zerfall des Hexaphenyl-äthans ein, aber nur teilweise, denn im undissoziierten Anteil, dem farblosen Hexaphenyl-äthan, wird ein Teil der Affinität der beiden aliphatischen Kohlenstoffatome für die Äthan-Bindung verbraucht, den Benzolringen verbleibt dann ein nicht mehr ganz genügender Affinitätsbetrag, der die Stabilität der Benzolringe etwas beeinträchtigt, wodurch Lockerung einzelner Wasserstoffatome erfolgt. Ähnliche Folgeerscheinungen dürften die bei manchen Triphenylmethan-Derivaten nachgewiesenen chinoiden Umlagerungen darstellen.

Sind die leicht durch das Licht abspaltbaren Wasserstoffatome entfernt, so findet eine gegenseitige teilweise Absättigung derjenigen Benzolringe statt, die dem neu entstandenen Fluorenkomplex angehören. Infolgedessen wird den Äthan-Kohlenstoffatomen im Di-bi-

¹⁾ Werner, B. **39**, 1278 [1906].

²⁾ Schmidlin und Hodgson, B. **41**, 440 [1908].

³⁾ Schmidlin und v. Escher, B. **43**, 1156 [1910].

⁴⁾ v. Baeyer, B. **42**, 2629 [1909].

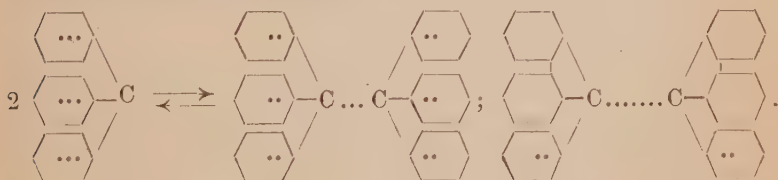
⁵⁾ Schlenk und Renning, B. **44**, 1178 [1911].

⁶⁾ v. Baeyer, B. **42**, 2630 [1909].

phenylen-diphenyl-äthan viel weniger Affinität entzogen, als im Hexaphenyl-äthan.

Erst beim Tri-biphenyl-methyl erhält aber das Wernersche Prinzip vollkommene Geltung, beim Triphenylmethyl dagegen konkurrieren die Affinitätsansprüche der Phenylreste noch mit dem Anspruch der Äthan-Bindung. Es findet aber beim Triphenylmethyl nicht homogene Verteilung der vierten Valenz auf Phenylreste und Äthanbindung zugleich statt, wie dies beim Di-biphenylen-diphenyl-äthan der Fall ist, sondern die vierte Valenz verteilt sich beim Triphenyl-methyl in Lösungen ungleichmäßig in der Weise, daß im farblosen Anteil (90 %) die Äthan-Bindung stärker bevorzugt wird und nur im farbigen, dissoziierten Anteil die Benzolkerne auf Kosten der Äthan-Bindung vollkommen befriedigt werden.

Schematisch ausgedrückt, soll die Anzahl der Punkte einerseits den ungefähren Wert des vermehrten Affinitätsbedarfs bei der Bindung von Phenyl und andererseits die unvollständige Valenz der Äthan-Bindung veranschaulichen. Im Tri-biphenyl-methyl und im farbigen, dissoziierten Triphenyl-methyl ist der Affinitätswert der Äthan-Bindung gleich null, im farblosen Hexaphenyl-äthan noch gering und im Di-biphenylen-diphenyl-äthan steigt er fast zum Werte einer normalen Valenz an. Diese Werte entsprechen nur relativen Schätzungen; die Summe aller dieser punktierten Restaffinitäten muß in jedem Fall gleich der vierten Valenz des Methankohlenstoffs sein:



Experimentelles.

Di-biphenylen-diphenyl-äthan aus Hexaphenyl-äthan.

50 g reines Triphenyl-methylchlorid wurden in dem früher beschriebenen Apparat¹⁾ in 300 ccm vorher ausgekochtem und im Kohlensäurestrom erkaltetem, trockenem Benzol gelöst und mit 114 g bei 250° im Vakuum getrocknetem, molekularem Silber unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach 14 Tagen wurde die Lösung filtriert und im Vakuum eingeeengt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden filtriert, mit Benzol gewaschen und wieder in 350 ccm luftfreiem

¹⁾ Schmidlin, B. 41, 423 [1908].

Benzol gelöst; nach dem Filtrieren wurde die Lösung in einen Kolben eingefüllt, der zugeschmolzen wurde. Alle diese Operationen wurden unter Luftabschluß im Kohlensäurestrom durchgeführt.

Nach 45-tägiger Exponierung am diffusen Tageslicht (im Dezember und Januar) war die Lösung vollkommen entfärbt, die ausgeschiedenen farblosen Krystalle (2.85 g) schmolzen bei 225° unter Rotfärbung. Deren Lösung in Benzol färbte sich beim Erhitzen braunrot und entfärbte sich an der Luft. Beim zweiten und dritten Umkrystallisieren trat noch schwache Färbung beim Erhitzen auf, beim vierten Umkrystallisieren nicht mehr, man erhielt dann 1.6 g reines Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyd, das bei 204° (korr. 209°) unter Braungelbfärbung schmolz. Aus Benzol krystallisierte es mit 2 Molekülen Krystallbenzol, die im Vakuum nach 8 Tagen vollständig abgespalten wurden.

1.4476 g Sbst. enthalten 0.3322 g Benzol.

$C_{38}H_{26}O_2 + 2C_6H_6$. Ber. Benzol 24.3. Gef. Benzol 22.9.

0.1876 g Sbst.: 0.6124 g CO_2 , 0.0862 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 0.6152 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .

$C_{38}H_{26}O_2$. Ber. C 88.71, H 5.05.

Gef. » 89.03, 89.05, » 5.14, 5.15.

Es gelang nicht, durch Lösen des Peroxyds in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Eiswasser Biphenylen-phenyl-carbinol zu erhalten, man mußte deshalb das Peroxyd direkt mit aus Phenylchlor-fluoren dargestelltem Produkt vergleichen.

Biphenylen-phenyl-carbinol¹⁾ wurde in Benzol gelöst und mittels Chlorwasserstoff ins Carbinolchlorid (Phenyl-chlor-fluoren)²⁾ verwandelt. Durch Erhitzen der Benzollösung mit Kupfer wurde nach Schlenks³⁾ Methode das Di-biphenylen-diphenyl-äthan, durch Luftoxydation in der Hitze das schon von Gomberg⁴⁾ dargestellte Peroxyd erhalten und durch Mischprobe identifiziert.

Reines Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyd schmilzt bei 204° (korr. 209°) (193° nach Gomberg und Schlenk) und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sehr rasch mit anfangs braungelber, später braunschwarzer Farbe.

Reines Triphenyl-methyl-peroxyd (Schmp. 185°) löst sich dagegen in Schwefelsäure nur langsam und zeigt anfangs hellgelbe und erst nach längerem Stehen dunkler orangegelbe Farbe. Rotfärbung mit Schwefelsäure, wie Gomberg angibt, haben wir noch

¹⁾ Ullmann und v. Wurstemberger, B. **37**, 73 [1904].

²⁾ Kliegl, B. **38**, 284 [1905].

³⁾ Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. **43**, 1754 [1910].

⁴⁾ Gomberg und Cone, B. **39**, 1469, 2967 [1906].

nie beobachten können, wohl aber enthält das nach Gombergs Methoden durch lang andauerndes Behandeln mit Metallen ohne Lichtabschluß dargestellte Triphenyl-methyl immer größere Mengen von Di-biphenylen-diphenyl-äthan.

Nicht besonders gereinigte Proben von Triphenylmethyl-peroxyd geben daher immer mit Schwefelsäure die charakteristische Braunfärbung des Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyds, das etwas leichter in Benzol löslich ist und durch Umkrystallisieren vollständig entfernt werden kann.

Die Benzollösung, die nach dem Abfiltrieren des beim Lichtversuch erhaltenen Di-biphenylen-diphenyl-äthans verbleibt, wurde eingengt und ergab 7.2 g bei 75° schmelzendes, benzolhaltiges Triphenylmethan. Nach dem Behandeln mit 60 ccm Äther blieb 0.25 g bei 180° schmelzendes Di-biphenylen-diphenyl-äthan unlöslich zurück. Die Benzolmutterlauge ergab einen Rückstand, der beim Behandeln mit Petroläther noch 1.60 g Triphenyl-methan und darin 0.05 g in Äther unlösliches Di-biphenylen-diphenyl-äthan lieferte.

Diese quantitative Aufarbeitung hatte aus 9.49 g Triphenyl-methyl insgesamt 3.15 g Di-biphenylen-diphenyl-äthan und 8.50 g benzolhaltiges oder 6.34 g benzolfreies Triphenyl-methan ergeben.

Aus 6 Molekülen Triphenyl-methyl waren 1.0 Mol. Di-biphenylen-diphenyl-äthan und 3.96 Mol. Triphenyl-methan entstanden.

Die mittels Kupfer aus Phenyl-chlor-fluoren erhaltenen Lösungen von Di-biphenylen-diphenyl-äthan zeigen blaue Fluorescenz¹⁾, die durch Lichtwirkung aus Triphenyl-methyl erhaltenen dagegen nicht. Die Fluorescenz rührt hier wohl von einer Verunreinigung her.

Im Dunkeln aufbewahrt, zeigen Triphenylmethyl-Lösungen nach drei Monaten noch keine Veränderung. In einem Fall wurde beobachtet, wie eine durch Sinterung äußerlich sichtbare Selbstzersetzung der festen, krystallisierten Ätherverbindung des Hexaphenyläthans sich von einer beim Zuschmelzen des Glasgefäßes überhitzten Stelle aus im Verlauf eines Monats durch den ganzen Gefäßinhalt hindurch fortpflanzte.

Zersetzung des Triphenyl-methyls beim Erhitzen.

Wieland²⁾ hat für den Zerfall des Triphenylmethyls durch Erhitzen eine der Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins bzw. Diphenylstickstoffs nachgebildete Reaktionsgleichung aufgestellt:



¹⁾ Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. 43, 1754 [1910].

²⁾ Wieland, CA: 381, 200, 202.

Außer der Bildung von Triphenylmethan ist aber von Wieland über diese in siedendem Xylol sich vollziehende Reaktion gar nichts beobachtet worden. Eine aus 50 g Triphenylmethylchlorid, 100 g Kupferpulver und 300 ccm Xylol bereitete Triphenylmethyl-Lösung lieferte uns nach 48-stündigem Erhitzen bei Lichtabschluß 3.5 g reines Triphenylmethan neben viel nicht krystallisierbarer, gelb gefärbter, stark grün fluorescierender Substanz.

Unter milderer Erhitzungsbedingungen dagegen in Benzollösung, im Dampfschrank bei 100° erhielten wir nach viermonatigem Erhitzen nur krystallisierbare Umwandlungsprodukte des Triphenylmethyls und zwar vorwiegend einen Körper vom Schmp. 165°, der von Triphenylcarbinol verschieden ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht löst, sondern nur rot anfärbt. Triphenylmethan konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Schon bei einmonatigem Erhitzen färbt sich die Lösung stark rotbraun (viel intensiver als beim 48-stündigen Erhitzen in siedendem Xylol). Beim Schütteln mit Sauerstoff wird die Farbe gelb, zugleich verschwindet auch die durch das Erhitzen entstandene gelbe Fluorescenz; die Lösung scheidet viel Peroxyd ab; Triphenylmethan läßt sich nicht nachweisen.

Triphenylmethan entsteht somit bei Lichtabschluß noch nicht bei 109° in Benzollösung, sondern erst bei höherer Temperatur im siedenden Xylol unter tiefgreifender Zersetzung des Triphenylmethyls.

172. Ludwig Knorr und Walter Hartmann: Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids.

XXIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Das sogenannte α -Chlorokodid, das Vongerichten vor 31 Jahren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf das Kodein erhalten hat, gehört seiner Konstitution nach offenbar nicht zum Kodein, denn die Hydrolyse dieses Chlorokodids liefert, wie Knorr und Hörlein¹⁾ gezeigt haben, das Kodein nicht zurück. Als Hauptprodukt der Hydrolyse entsteht vielmehr das Pseudokodein¹⁾, das nach Knorr, Butler und Hörlein²⁾ bei der Behandlung mit Phosphorchlorid zum Teil in das

¹⁾ Knorr und Hörlein, B. **39**, 4409 [1906]; **41**, 969 [1908].

²⁾ Knorr, Butler und Hörlein, A. **368**, 316 [1909].

α -Chlorokodid zurückverwandelt wird. Dieses steht somit in nächster Beziehung zum Pseudokodein und müßte demnach richtiger als Chloropseudokodid bezeichnet werden. Es dürfte sich jedoch empfehlen, mit einer Änderung der jetzt gebräuchlichen, vorläufigen Bezeichnungsweise der Halogenokodide und -morphide bis zur völligen Aufklärung der hier vorliegenden, recht komplizierten Verhältnisse zu warten. Denn bei den angeführten Reaktionen entstehen Nebenprodukte in recht beträchtlichen Mengen, welche einen klaren Einblick in die genetischen Beziehungen der Halogenokodide zu ihren Verseifungsprodukten erschweren.

Die Hydrolyse des α -Chlorokodids z. B. ergibt neben dem Hauptprodukt Pseudokodein auch Allo pseudokodein und Isokodein, so daß dieses Chlorokodid also durch Entstehung oder Umwandlung mit sämtlichen vier isomeren Kodeinen¹⁾ verknüpft ist.

Gleiche Erfahrungen sind auch bei dem β -Chlorokodid²⁾, dem Bromokodid³⁾ und dem Bromo- und Chloromorphid³⁾ gemacht worden.

Diese genetischen Beziehungen lassen also erkennen, daß bei Ersatz des Alkoholhydroxyls im Morphin und Kodein durch Halogenatome und beim umgekehrten Vorgang nicht nur die als »Walden-sche Umkehrung« bekannte Konfigurationsänderung, sondern auch Atomverschiebungen komplizierterer Art eintreten, wodurch Rückschlüsse auf die Konstitution der Halogenokodide und -morphide unsicher werden. Infolgedessen bedarf es zur Klärung dieser Verhältnisse eines viel reicheren experimentellen Materials, als es zurzeit zur Verfügung steht.

In der Erwartung, daß sich das Jod aus solchen Verbindungen bei niedrigerer Temperatur herausnehmen lassen werde, als das Chlor und Brom, haben wir durch Einwirkung von Jodkalium auf das α -Chlorokodid ein Jodokodid dargestellt und dessen Hydrolyse studiert.

Es zeigte sich, daß die Verseifung dieses Jodokodids in der Tat durch Silbernitrat und Essigsäure schon bei Zimmertemperatur bewirkt werden kann, daß aber trotzdem jene komplizierten Umlagerungen nicht vermieden werden können; denn wir erhielten

¹⁾ Die Isomerieverhältnisse dieser vier Basen sind von Knorr und Hörlein durch die Oxydation der Kodeine zu den Ketonen Kodeinon und Pseudokodeinon völlig klar gestellt worden. B. **40**, 4890 [1907].

²⁾ Knorr und Hörlein, B. **41**, 974 [1908].

³⁾ Lees und Tutin, P. Ch. S. **22**, 253 [1906]; Knorr und Hörlein, B. **40**, 3341, 3844 [1907]; Lees, P. Ch. S. **23**, 200; Soc. **91**, 1408 [1907].

die gleichen Produkte der Hydrolyse, wie sie bei der Verseifung der Chlorokodide erhalten worden sind¹⁾.

Darstellung des Jodokodids aus dem α -Chlorokodid.

20 g α -Chlorokodid und 12 g feingepulvertes Jodkalium werden mit 120 ccm 99-proz. Alkohol 3 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Während das Chlorokodid und allmählich auch das Jodkalium in Lösung gehen, scheidet sich Chlorkalium ab, die Lösung färbt sich gelb, und allmählich erfolgt auch die Abscheidung des Jodokodids in kleinen Nadelchen. Die Reaktionsmasse wird noch heiß mit Wasser versetzt, solange die dabei auftretende Trübung gerade noch verschwindet. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion und schließlich abermals mit Alkohol ausgewaschen. Man erhält so das Jodokodid in hellorange gefärbten Nadelchen, die bei ca. 167° stark sintern und bei ca. 200° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie.

Das Jodokodid kann aus Essigester umkrystallisiert werden, jedoch tritt bei längerem Stehenlassen oder Kochen der Lösung Gelbfärbung und Zersetzung ein²⁾. Das Jodokodid ist in Chloroform leicht löslich, ebenso in Benzol, aus dessen Lösung man es durch Zugabe von Ligroin in zentimeterlangen, gelblichen, lanzettförmigen Nadeln erhalten kann. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, ebenso in Äther.

0.1525 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0870 g AgJ³⁾. — 0.1523 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2978 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1582 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3091 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1983 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3875 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₁₈H₂₀NO₂J. Ber. C 52.81, H 4.93, J 31.05.
Gef. » 53.33, 53.29, 53.29, » 4.83, 4.84, 4.91, » 30.84.

$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform + 136.5° (c = 3.95).

Von den Salzen des Jodokodids ist besonders das »jodwasserstoffsaure Salz« charakteristisch. Es krystallisiert auf Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung zur essigsäuren Lösung des Jodokodids in gelben Krystallen vom Schmp. 180—182° aus.

0.1288 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1927 g CO₂, 0.045 g H₂O. — 0.1252 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1094 g AgJ.

¹⁾ Knorr und Hörlein, B. 41, 969 [1908].

²⁾ Dieses Verhalten des Jodokodids gegen Essigester dürfte vielleicht auf eine Verunreinigung des Esters durch Essigsäure zurückzuführen sein, denn die Verbindung ist gegen Säuren außerordentlich empfindlich und wird von diesen unter Hydrolyse zersetzt.

³⁾ Die Jodbestimmung wurde derart ausgeführt, daß die Substanz durch Erwärmen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung zersetzt wurde.

$C_{18}H_{20}NO_2J$, HJ. Ber. C 40.22, H 3.94, J 47.29.

Gef. » 40.80, » 3.99, » 47.23.

Wird Jodokodid einige Minuten in essigsaurer Lösung gekocht, so krystallisiert beim Erkalten das jodwasserstoffsäure Jodokodid aus, das seine Entstehung der teilweisen Zersetzung des Jodokodids unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure verdankt.

Hydrolyse des Jodokodids durch Essigsäure.

Wir folgten bei dieser Hydrolyse den Angaben von Knorr und Hörlein über die Verseifung des α -Chlorokodids und bedienten uns zur Isolierung der Verseifungsprodukte der von diesen Autoren angegebenen ersten Trennungsmethode.

Das Ergebnis war qualitativ das gleiche wie bei der Verseifung des α -Chlorokodids. Wir konnten das Pseudokodein und Allo-pseudokodein leicht als jodwasserstoffsäure Salze, das Isokodein in Form des sehr charakteristischen sauren Oxalates isolieren. Auf eine quantitative Bestimmung des Mengenverhältnisses dieser drei Verseifungsprodukte haben wir verzichtet.

Hydrolyse des Jodokodids durch Silberacetat und Essigsäure bei Zimmertemperatur.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das Jodokodid durch Silberacetat und Essigsäure schon bei Zimmertemperatur quantitativ verseift wird, haben wir auch diese Hydrolyse mit 20 g Jodokodid unter Benutzung der Trennungsmethode von Knorr und Hörlein¹⁾ durchgeführt, in der Hoffnung, hier einem durchsichtigen Reaktionsverlauf zu begegnen. Es zeigte sich indessen, daß auch bei der in der Kälte durchgeführten Hydrolyse des Jodokodids die drei von Knorr und Hörlein nachgewiesenen Verseifungsprodukte auftreten.

Das Jodokodid wurde in der 10-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, mit 1 Mol. Essigsäure zum Salz gelöst und die Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. Silberacetat versetzt. Schon nach einstündigem Schütteln dieser Lösung in der Maschine hatte sich fast die ganze Menge des Jods als Jodsilber abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers schied die Lösung beim Stehen über Nacht nur noch Spuren von AgJ ab. Die mit Ammoniak und Natronlauge übersättigte Lösung wurde 5-mal mit Äther extrahiert. Die Menge des Ätherrückstandes betrug ca. 75 % der theoretischen Menge und wurde nach der von Knorr und Hörlein¹⁾ angegebenen ersten Methode zerlegt. Wir erhielten dieselben Produkte der Hydrolyse wie beim Kochen mit Essigsäure, nämlich Pseudokodein, Allo-pseudokodein und Isokodein.

¹⁾ B. 41, 973 [1908].

**173. Ludwig Knorr und Walter Hartmann:
Methode zur Darstellung von Äthern des Pseudokodeins.**

XXIV. Mitteilung:

Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.¹

(Eingegangen am 22. April 1912.)

Knorr und Roth¹⁾ haben kürzlich einen Kodein-methyläther beschrieben, den sie durch Erhitzen des α -Chlorokodids mit Natriummethylat-Lösung gewinnen konnten.

Es steht jetzt fest, daß dieser Äther dem Pseudokodein zugehört, denn das von Knorr und Roth beschriebene Jodmethylat des Methyläthers ist verschieden von dem durch Pschorr und Dickhäuser²⁾ erhaltenen und gleichzeitig beschriebenen Methyläther des Kodein-jodmethylats, während dagegen das von diesen Autoren beschriebene ϵ -Dimethylmorphimethin-jodmethylat offenbar mit dem Jodmethylat der von Knorr und Roth aus ihrem Äther dargestellten Methinbase identisch ist³⁾.

Die Umsetzung des α -Chlorokodids durch Natriummethylat verläuft somit in analoger Weise wie die Hydrolyse des α -Chlorokodids, die als Hauptprodukt bekanntlich das Pseudokodein liefert und bildet somit eine weitere Stütze für die Annahme, daß das sogenannte α -Chlorokodid als Chloropseudokodid angesehen werden muß⁴⁾. Wir werden den Kodein-methyläther von Knorr und Roth somit im Folgenden entsprechend der von Pschorr und Dickhäuser gewählten Nomenklatur als Methyl-pseudokodein bezeichnen.

Dieser und andere Äther des Pseudokodeins lassen sich nach unserer Beobachtung noch einfacher als nach der Methode von Knorr und Roth durch Erhitzen des α -Chlorokodids mit Alkoholen gewinnen.

Als Beispiel sei zunächst die Gewinnung des Methyl-pseudokodeins nach dieser neuen Methode beschrieben

α -Chlorokodid wird mit der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols im Einschlußrohr 2 Tage lang auf 100—110° erhitzt. Das Ende der Umsetzung wird daran erkannt, daß eine Probe auf Wasserezusatz kein Chlorokodid mehr abscheidet. Nach dem Abdunsten des

¹⁾ B. 44, 2754 [1911].

²⁾ B. 44, 2633 [1911].

³⁾ Nach einer Privatmitteilung des Hrn. Prof. Pschorr stehen auch die Eigenschaften der nach seiner Methode inzwischen dargestellten Methyläther des Pseudokodein-jodmethylats und des ϵ -Methyl-morphimethins in Übereinstimmung mit denen der entsprechenden Verbindungen von Knorr und Roth.

⁴⁾ Man vergleiche die Einleitung in der vorhergehenden Mitteilung.

Methylalkohols im Vakuum wird der Rückstand mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base mit Äther gesammelt. In der Natronlauge bleiben phenolartige Nebenprodukte gelöst. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisiert das Methyl-pseudokodein zum Teil aus. Den Rest kann man aus der Mutterlauge durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure als salzsaures Salz ausfällen. Die Ausbeute an Methylpseudokodein nach dieser Methode beträgt 40—50% der Theorie. Die Nebenprodukte sind vorläufig noch nicht näher studiert worden. Wir werden bemüht sein, festzustellen, ob bei der Umsetzung des α -Chlorokodids mit Alkoholen auch die Äther des Allopseudokodeins und des Isokodeins gebildet werden.

Im Folgenden wollen wir noch einige teils nach der neuen, teils nach der alten Methode dargestellte Äther des Pseudokodeins kurz beschreiben.

Äthyl-pseudokodein wurde durch zweitägiges Erhitzen von α -Chlorokodid mit der zehnfachen Menge absoluten Äthylalkohols auf 120° dargestellt. Das Äthyl-pseudokodein wurde zunächst als salzsaures Salz isoliert, das durch Zugabe von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base leicht gewonnen wird.

Die aus dem reinen Salz in Freiheit gesetzte Base hinterbleibt aus ätherischer Lösung als nahezu farbloses Öl, das allmählich zu Krystallen vom Schmp. 76° erstarrt.

0.1088 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.2931 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₂₀H₂₅NO₃. Ber. C 73.35, H 7.70.

Gef. » 73.47, » 7.78.

Das Chlorhydrat des Äthyl-pseudokodeins krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen, die 1/2 Mol. Krystallalkohol enthalten und bei ca. 255° unter Zersetzung schmelzen.

0.3009 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 120° 0.0184 g Alkohol.

C₂₀H₂₅NO₃, HCl + 1/2 C₂H₅OH Ber. 1/2 C₂H₅OH 6.33. Gef. 1/2 C₂H₅OH 6.12.

0.2059 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.08105 g AgCl.

C₂₀H₂₅NO₃, HCl Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.73.

Das jodwasserstoffsäure Salz des Äthyl-pseudokodein wurde durch Zugabe von konzentrierter Jodkalium-Lösung zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrates dargestellt. Es krystallisiert in fast farblosen, derben, meist konzentrisch angeordneten Kryställchen, die sich bei 267—270° zersetzen.

0.1748 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.0894 g AgJ.

C₂₀H₂₅NO₃, HJ. Ber. J 27.91. Gef. J 27.65.

Das Propyl-pseudokodein wurde in analoger Weise durch Erhitzen des α -Chlorokodids mit der zehnfachen Menge absoluten Propylalkohols dargestellt.

Zur Isolierung diente das jodwasserstoffsäure Salz, das, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei ca. 259° unter Zersetzung schmilzt.

0.3437 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1733 g AgJ.

$C_{21}H_{27}NO_3$, HJ. Ber. J 27.06. Gef. J 27.25.

Die aus dem Salz isolierte Base konnte vorläufig noch nicht krystallisiert erhalten werden, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Phenyl-pseudokodein (dargestellt von Hrn. Dr. H. Hörlein).

Gleiche Gewichtsteile α -Chlorokodid und Natriumphenolat werden mit der 4—8-fachen Menge absoluten Alkohols 1 Stunde bei Rückfluß gekocht.

Die abgeschiedene Krystallmasse, die aus einem Gemisch von Kochsalz und Phenoläther besteht, wird abgesaugt, durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 187°. Ausbeute ca. 40% der Theorie.

$C_{24}H_{25}NO_3$. Ber. C 76.80, H 6.66.

Gef. » 76.30, » 6.82.

p-Kresyl-pseudokodein. 3.5 g Natrium, 15.2 g *p*-Kresol und 9.6 g α -Chlorokodid, gelöst in 40 ccm absolutem Alkohol, wurden ca. 15—30 Minuten bei Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und mit Äther mehrmals ausgezogen. Die mit Wasser gewaschene und dann über Pottasche getrocknete, ätherische Lösung ließ beim Einengen den *p*-Kresyläther in einer Ausbeute von ca. 40% auskrystallisieren. Schmp. 165°.

Im Äther bleiben ölige Nebenprodukte, die vorläufig noch nicht näher untersucht worden sind.

$[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = -13.7° ($c = 2.78^\circ$).

0.1400 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3961 g CO_2 , 0.0897 g H_2O .

$C_{25}H_{27}NO_3$. Ber. C 77.06, H 7.01.

Gef. » 77.16, » 7.17.

Das salzsaure Salz des *p*-Kresyl-pseudokodeins aus der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet Kryställchen vom Schmp. 231°.

0.1437 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.049 g AgCl.

$C_{25}H_{27}NO_3, HCl$. Ber. Cl 8.34. Gef. Cl 8.45.

Das salpetersaure Salz krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen vom Zersetzungspunkte 180—181°.

Das *m*-Kresyl-pseudokodein wurde in analoger Weise dargestellt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert; es schmilzt bei 144°.

0.1043 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2950 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{25}H_{27}NO_3$. Ber. C 77.06, H 7.01.

Gef. » 77.14, » 7.24.

Das Nitrat, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt den Schmp. 192°.

0.0898 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2176 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₂₅H₂₇NO₃, HNO₃. Ber. C 66.37, H 6.24.

Gef. » 66.46, » 6.45.

o-Kresyl-pseudokodein bildet glänzende, derbe Krystalle, die bei ca. 189° unter vorübergehendem Sintern schmelzen.

0.1227 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3463 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₂₅H₂₇NO₃. Ber. C 77.06, H 7.01.

Gef. » 76.97, » 7.11.

Guajacyl-pseudokodein. 3.5 g Natrium wurden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierzu 18.5 g Guajacol und 9.6 g α -Chlorokodid gegeben. Beim Kochen am Rückflußkühler färbte sich die Flüssigkeit gelb, dann braun, es schied sich Kochsalz und schließlich, im Laufe einer Stunde, das in Alkohol schwer lösliche Guajacyl-pseudokodein in kleinen, derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen ab. Das abgesogene Gemenge wurde mit Alkohol, dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser, und schließlich abermals mit Alkohol gewaschen. Schmp. 214°. Ausbeute ca. 50%. Die Base ist in Benzol und Chloroform leicht löslich und kann aus viel Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1377 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3746 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

C₂₅H₂₇NO₄. Ber. C 74.02, H 6.73.

Gef. » 74.19, » 6.77.

$[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = -22.9° (c = 0.9610).

Der Guajacyläther des Pseudokodeins zeichnet sich durch schön krystallisierende Salze aus.

0.5 g wurden mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure (1:3) kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das salzsaure Salz in konzentrisch angeordneten Nadeln in guter Ausbeute aus.

0.1995 g Sbst. (bei 140–150° getr.): 0.0635 g AgCl.

C₂₅H₂₇NO₄, HCl. Ber. Cl 7.99. Gef. Cl 7.88.

Bei der Darstellung des salpetersauren Salzes verfahren wir in gleicher Weise. Es ist hierbei geboten, nur kurz zu erwärmen, ohne daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät, da sonst leicht unter Gelbfärbung Oxydation eintritt. Das salpetersaure Salz krystallisiert in Nadeln, die, bei 110° getrocknet, sich um 197° zersetzen.

0.1577 g Sbst. (bei 110° getr.): 6.8 ccm N (16°, 756.5 mm).

C₂₅H₂₇NO₄, HNO₃. Ber. N 5.28. Gef. N 5.07.

Das oxalsäure Salz krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 197°.

0.1582 g Sbst. (bei 110° getr.): 4.4 ccm N (16.5°, 760 mm).

C₂₅H₂₇NO₄, C₂O₄H₂. Ber. N 3.14. Gef. N 3.28.

Das saure weinsaure Salz krystallisiert in konzentrisch gruppierten Nadelchen vom Schmp. 205°.

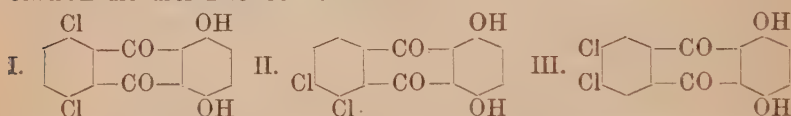
0.1794 g Sbst. (bei 110° getr.): 3.8 ccm N (10.5°, 759 mm).

$C_{25}H_{27}NO_4$, $C_4O_6H_6$. Ber. N 2.52. Gef. N 2.55.

174. M. Frey: Über Dichlor-chinizarine.

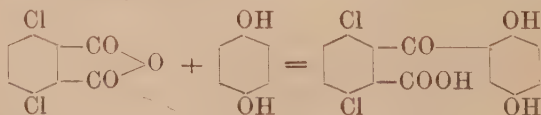
(Eingegangen am 17. April 1912.)

Aus den drei von V. Villiger¹⁾ dargestellten Dichlor-phthalsäuren (3.6-, 3.4-, 4.5-) sollten sich durch Verschmelzen mit Hydrochinon die drei Dichlor-chinizarine:



darstellen lassen, um zu weiteren interessanten Umwandlungsprodukten zu dienen. Durch das D. R.-P. 172105 (1904) der Höchster Farbwerke ist das 6.7-Dichlorchinizarin bereits beschrieben. Zugleich wird aber ebendasselbst mitgeteilt, daß nur solche Chlorphthalsäuren mit Hydrochinon Chinizarine geben, welche nicht mehr als ein Chloratom in *ortho*-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten. Versuche nach der im Patent angegebenen Methode zeigten in der Tat, daß von dem 5.8-Dichlorchinizarin nur Spuren gebildet werden. Da aber eine sterische Behinderung gerade der 3.6-Dichlorphthalsäure wahrscheinlich erschien, so suchte ich auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat C. Liebermann die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen auch hier die Chinizarinbildung, entgegen den Angaben des Patentes, vor sich gehen möchte.

Derartige Bedingungen ist es mir aufzufinden geglückt. Die Kondensation zum 5.8-Dichlorchinizarin läßt sich dadurch erzielen, daß man den Prozeß in zwei Abschnitte teilt. In dem ersten wird durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von Dichlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon mit krystallisierter Borsäure ein Zwischenstadium hergestellt, in dem offenbar Dichlor-[dioxyl-benzoyl]-benzoesäure, z. B.:



entsteht, aus welcher dann durch Erhitzen der gepulverten Rohschmelze mit konzentrierter Schwefelsäure Wasser abgespalten und

¹⁾ B. 42, 3529 [1909].

das betreffende Dichlor-chinizarin erzeugt wird. In den so erhaltenen drei isomeren Dichlor-chinizarinen ist die Beweglichkeit der Chloratome verschieden groß. Durch teilweisen oder vollständigen Austausch derselben wurde eine Anzahl neuer Abkömmlinge dargestellt.

Experimentelles.

5.8-Dichlor-chinizarin (Formel I).

In 15 g krystallisierter Borsäure, welche in einem starkwandigen Rundkolben auf dem Sandbade geschmolzen wurden, trägt man 5 g 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid und im Lauf einer halben Stunde unter Rühren 2.5 g Hydrochinon ein und steigert die Temperatur allmählich auf 190°. Nach ca. 2½ Stunden läßt man die dunkelrote, zähe Masse erkalten und pulverisiert sie fein.

Die Kondensation zum Dichlor-chinizarin wird bewerkstelligt, indem man in 30 g 94-prozentiger Schwefelsäure 5 g der gepulverten Rohschmelze einträgt und zunächst 25 Minuten auf 150° und dann noch kurz auf 160—165° erhitzt. Nach dem Ausfällen des Kondensationsproduktes mit Eiswasser und mehrmaligem Auskochen krystallisiert man aus Eisessig um, wobei man das Dichlor-chinizarin in seidenglänzenden, braunroten Nadeln erhält; Ausbeute ca. 30%.

Die bei 266° schmelzende Verbindung löst sich in den höher siedenden organischen Lösungsmitteln beim Kochen ziemlich gut mit rotbrauner, in Alkalien mit blauer Farbe. Die rotviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt Absorptionsstreifen bei D und nahe E. Oxydische Beizen werden so gut wie nicht angefärbt.

0.1906 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 0.1826 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.

Gef. » 53.77, » 2.46, » 22.82.

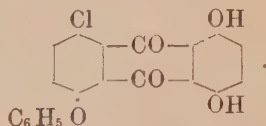
5.8-Dichlor-diacetyl-chinizarin, C₁₄H₄Cl₂O₂(C₂H₃O)₂, durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstanden, fällt aus Alkohol in gelben Nadelchen aus. Schmp. 170°.

0.1693 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 0.1320 g AgCl.

C₁₈H₁₀O₆Cl₂. Ber. C 54.96, H 2.55, Cl 18.07.

Gef. » 54.47, » 2.86, » 18.01.

5-Phenoxy-8-chlor-chinizarin,



1 Tl. 5.8-Dichlor-chinizarin-Kalium und 15 Tle. Phenolkalium erhitzt man im Kölbchen 4 Stunden auf 180°. Nach dem Ansäuern

reibt man dann überschüssiges Phenol mit Dampf ab, kocht mehrmals mit Wasser aus und krystallisiert aus Essigäther und Alkohol um. Hellrote Nadelchen, Schmp. 243° ; 60% Ausbeute. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Färbt die gewöhnlichen Beizen nicht.

0.1661 g Sbst.: 0.3969 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1721 g Sbst.: 0.0675 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. C 65.48, H 4.13, Cl 9.68.

Gef. » 65.17, » 4.29, » 9.68.

Der Ersatz des zweiten Chloratoms durch die Phenoxygruppe konnte nicht beobachtet werden, dagegen ließ sich dies α -Chloratom bei Gegenwart von Kupferacetat durch den Toluidinrest ersetzen:

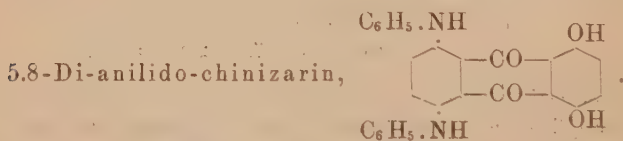


1 Tl. 5-Phenoxy-8-chlor-chinizarin, 1.5 Tle. *p*-Toluidin, 0.8 Tle. Kaliumacetat und 0.05 Tle. Kupferacetat werden in einem Kölbchen 3 Stunden bei 150° erhitzt. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen löst man in Benzol und fällt durch Ligroin braune Nadelchen. Schmp. 278° . In Äther schwer, in hochsiedenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Kalilauge löst blaugrün, konzentrierte Schwefelsäure schmutzigbraun. Die Verbindung löst sich in Ammoniak nicht.

0.1721 g Sbst.: 0.4671 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 6 ccm N (23° , 766 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 74.14, H 4.35, N 3.20.

Gef. » 74.02, » 4.61, » 3.51.



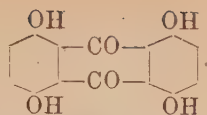
1.2 g Tle. 5.8-Dichlor-chinizarin, 6 Tle. Anilin, 1 Tl. Kaliumcarbonat und 0.1 Tl. Naturkupfer C werden 4 Stunden lang im mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf 150 – 160° erhitzt, wobei sich die Mischung blauviolett färbt. Man fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Benzol und Ligroin um. Dunkelblaue Nadelchen. Schmp. 245° . In Ammoniak unlöslich; löst sich in Alkalien mit blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

0.1867 g Sbst.: 0.5025 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1573 g Sbst.: 8.7 ccm N (24° , 763 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 73.93, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 73.80, » 4.52, » 6.25.

1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon,



2 g 5.8-Dichlor-chinizarin, 0.1 g Naturkupfer C, 30 g Wasser wurden nach Zugabe von 8 g reinem gelöschtem Kalk gut mit einander verrieben und im Schüttelschießofen 20 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach Auskochen mit verdünnter Salzsäure krystallisiert die Substanz aus Benzol-Ligroin-Gemisch in braunen Nadelchen. Schmp. 246°. Ausbeute 80 % der berechneten.

Die Verbindung ist bereits von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld aus Chrysazin und aus *p*-Dinitro-anthrurufin durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhalten worden¹⁾.

In Alkalien löst sich der Körper mit kornblumenblauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt Absorptionsstreifen in rot und gelb.

Die gewöhnlichen oxydischen Beizen färbt die Verbindung so gut wie gar nicht an.

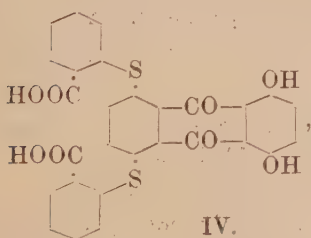
0.1613 g Sbst.: 0.3639 g CO₂, 0.0429 g H₂O.

C₁₄H₈O₆. Ber. C 61.76, H 2.94.

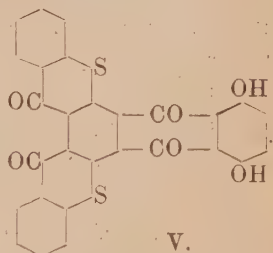
Gef. » 61.54, » 2.97.

Das unlösliche Bariumsalz ergab: 0.1376 Sbst.: 0.1175 g BaSO₄.

C₁₄H₄O₆Ba₂. Ber. Ba 50.62. Gef. Ba 50.21.



IV.



V.

Chinizarin-5.8-bis-thiosalicylsäure (Formel IV).

Diese Verbindung wurde in der Weise dargestellt, wie früher²⁾ die Anthrachinon-thiosalicylsäure aus β -Chlor-anthrachinon von Ullmann. 2.5 g 5.8-Dichlor-chinizarin und 2.5 g Thiosalicylsäure werden in Amylalkohol gelöst, 0.1 g Kupferacetat als Katalysator und 4 g Kaliumacetat zugegeben und im Rundkolben 16 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Nach Abdestillieren des Amylalkohols und Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser wird das Kondensationsprodukt

¹⁾ D. R.-P. 125579 [1900]; D. R. P. 162035.

²⁾ B. 43, 539 [1910].

aus Toluol-Essigäther-Mischung umkrystallisiert. Die rotbraunen Nadeln schmelzen bei 235°. Die Ausbeute ist befriedigend. In Alkohol und Essigsäure sehr leicht mit kirschroter Farbe löslich; Alkalien lösen blau.

0.1621 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.1443 g BaSO₄.

C₂₈H₁₆O₈S₂. Ber. C 61.76, H 2.94, S 11.76.

Gef. » 61.50, » 3.21, » 11.49.

Chinizarin-5.6-7.8-di-thioxanthon (Formel V).

Das zugehörige Thioxanthon ließ sich aus der vorstehenden Verbindung mit Schwefelsäure nur sehr schwer erhalten. Die Kondensation wurde deshalb entsprechend dem Verfahren ausgeführt, das Ullmann und Zlokasoff¹⁾ zur Überführung von Phenylsalicylsäure in Xanthon angewendet haben.

2 Tle. Diacetyl-chinizarin-5.8-bis-thiosalicylsäure, in frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, wurden nach Zugabe von 2.5 Tln. Phosphorpentachlorid auf 120° erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wird die erkaltete Reaktionsmasse mit 5 Tln. fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, worauf die Kondensation unter Selbsterwärmung und Entwicklung von Salzsäuredämpfen vor sich geht. Die Reaktion beendet man durch 3 Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbad. Man gießt auf Eis, treibt das Nitrobenzol mit Dampf ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus.

Das Chinizarin-5.6-7.8-di-thioxanthon erhält man aus Eisessig in bei 197—199° schmelzenden Kryställchen. Ausbeute 70 %. Das Thioxanthon ist bedeutend schwerer löslich als die Ausgangsverbindung. Die alkalische Lösung ist grünlich. Auf oxydische Beizen zieht der Körper kaum.

0.1682 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₂₈H₁₂O₆S₂. Ber. C 66.14, H 2.36.

Gef. » 65.77, » 2.66.

Das unlösliche, dunkelbraune Bariumsalz ergab: 0.1579 g Sbst.: 0.0566 g BaSO₄.

C₂₈H₁₀O₆S₂Ba. Ber. Ba 21.35. Gef. Ba 21.10.

5.6-Dichlor-chinizarin (Formel II),

wurde analog dem 5.8-Isomeren gleichfalls in 2 Abschnitten mittels der Borsäureschmelze und nachfolgendem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in roten, bei 208° schmelzenden Krystallen. Ausbeute 20 %. Die Lösung in Alkalien ist blau. Die Lösung in konzentrierter Schwefel-

¹⁾ B. 38, 2111 [1905].

säure zeigt einen Absorptionsstreifen bei D und Abschwächung der Farben zum Violett.

0.1789 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.1506 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.
Gef. » 54.01, » 2.42, » 23.04.

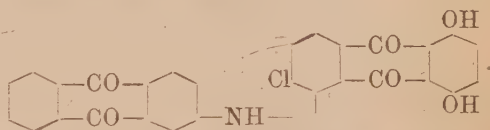
5.6-Dichlor-diacetyl-chinizarin

krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, bei 140° schmelzenden Säulchen. In der Löslichkeit unterscheidet es sich wenig von seinem 5.8-Isomeren.

0.1637 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 0.1144 g AgCl.

C₁₈H₁₀O₆Cl₂. Ber. C 54.96, H 2.55, Cl 18.07.
Gef. » 54.58, » 2.83, » 18.00.

5-[Anthrachinonyl-
β-amido]-
6-chlor-chinizarin,



Nur 1 Atom Chlor ließ sich durch den Amino-anthrachinonrest austauschen. 1.5 g 5.6-Dichlor-chinizarin, 2.5 g β-Aminoanthrachinon wurden in frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst unter Zusatz von 0.1 g Kupferacetat und 1.8 g Kaliumcarbonat. Man erhält 2½ Stunden die Lösung im gelinden Sieden. Der Schmelzpunkt der in Nitrobenzol unlöslichen Verbindung liegt über 300°. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit tiefblauer Farbe.

0.1712 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 3.4 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1521 g Sbst.: 0.0443 g AgCl.

C₂₈H₁₄O₆NCl. Ber. C 67.81, H 2.82, N 2.82, Cl 7.16.
Gef. » 67.53, » 2.88, » 2.36, » 7.20.

6.7-Dichlor-chinizarin (Formel III).

Diese, bereits von den Höchster Farbwerken dargestellte Verbindung wurde gleichfalls auf dem oben angegebenen Wege aus 4.5-Dichlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon erhalten. Die Ausbeute war sehr gering, nur 15 % von der theoretischen. Der Schmelzpunkt wurde beträchtlich höher gefunden, bei 288° statt 255°, wie im D. R.-P. 172105 angegeben.

0.1833 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 0.1917 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.
Gef. » 54.24, » 2.35, » 22.89.

6.7-Dichlor-diacetyl-chinizarin.

Die Verbindung krystallisiert in gelben, bei 125° schmelzenden Nadelchen und unterscheidet sich kaum von ihren Isomeren.

0.1639 g Sbst.: 0.1195 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 18.02.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

175. Otto Ruff und Oskar Treidel: Über neue Titan-Verbindungen (Titanstickstoff u. a.).

[Aus dem Anorg. u. elektrochem. Lab. der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In einer früheren Arbeit ist von Otto Ruff und Fritz Eisner¹⁾ gezeigt worden, daß dem in der Literatur schon von Wöhler beschriebenen Titanstickstoff »Ti₃N₄« nicht diese Zusammensetzung zukommt, sondern daß er aus dem Nitrid des dreiwertigen Titans TiN — wir nennen es künftig Titanonitrid — besteht, dem noch geringe Mengen Titandioxyd und Titanstickstoffchlorid, TiNCl, beigemengt sind. Die Ammoniakverbindungen, aus denen sich das letzt-erwähnte Chlorid und noch leichter das entsprechende Bromid darstellen ließen, erhielten wir (eben an Stelle des bis dahin unbekannten Titanstickstoffs Ti₃N₄), als wir Titan-tetrachlorid bzw. -bromid mit flüssigem Ammoniak umsetzten und damit auswuschen, bis kein Halogen mehr in Lösung ging. Die Darstellung einer halogenfreien Stickstoffverbindung des vierwertigen Titans hatte sich auf solchem Wege nicht erreichen lassen.

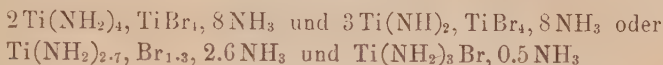
Über den Erfolg neuer Versuche in dieser Richtung soll die folgende Arbeit berichten.

Als Ausgangsmaterial diente uns die Ammoniakverbindung des Titan-tetrabromids²⁾ der ungefähren Zusammensetzung

¹⁾ B. **41**, 2250 [1908]; **42**, 900 [1909].

²⁾ Der einfachste Weg zur Darstellung von Titan-tetrabromid (s. im Gegensatz hierzu Gmelin-Kraut's Hdb. 7. Auflage, III, 1, 68) ist natürlich der, Bromdampf im Kohlensäurestom über erhitztes Titan bzw. Titancarbid in schwer schmelzbaren Glasrohr zu leiten (B. **41**, 2260 [1908]); das nötige Carbid bereiten wir uns hierfür, wie für die Darstellung des Titan-tetrachlorids, jetzt durch Erhitzen einer Mischung von Titandioxyd und Zuckerkohle im allseitig geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten, elektrischen Kohlerohr-Widerstandsofen auf ca. 1800—2000°, bis zum Aufhören der Gasentwicklung.

$\text{TiBr}_4, 8\text{NH}_3$; sie lieferte uns beim Auswaschen mit flüssigem Ammoniak wieder das orangegefärbte Bromid eines amidierten Titanstickstoffs mit etwa 45% Brom, dessen Zusammensetzung mit der Dauer des Auswaschens schwankte, aber etwa innerhalb der durch die Formeln



bezeichneten Grenzen lag; es ist dies dieselbe Verbindung, aus der wir früher durch Erhitzen das Titanstickstoffbromid, TiNBr , dargestellt hatten, und die wir als »Ammoniakverbindung des Titanstickstoffbromids« bezeichnet hatten.

Das Brom sollte aus dieser, in flüssigem Ammoniak so gut wie unlöslichen Verbindung durch Behandeln mit der Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumamid entfernt werden¹⁾, das wir uns aus metallischem Kalium und flüssigem Ammoniak²⁾ bereiteten:



Die Reaktion verlief nur zum Teil in diesem Sinne. Neben Titanstickstoff entstand entsprechend der Gleichung:



auch ein saures Kaliumsalz des Titandiimids. Dies aber war in flüssigem Ammoniak kaum löslicher als das Ausgangsmaterial, was sich dem Umstand entnehmen ließ, daß es selbst im Verlauf mehrerer Wochen mit dem daneben noch unverändert gebliebenen Halogenid nicht vollständig zur Reaktion zu bringen war.

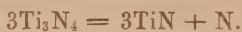
Immerhin gelang es, auf solche Weise ein Produkt zu gewinnen, das nach der Analyse neben etwa 20% der Ausgangsverbindung und etwa 10% des Kaliumsalzes, etwa 70% des gesuchten Titanstickstoffs, Ti_3N_4 , enthielt; die Reinheit dieser Verbindung noch weiter zu erhöhen, war uns lediglich mit Rücksicht auf die ganz außerordentlichen Schwierigkeiten der Versuche nicht möglich.

Der neue Titanstickstoff — wir nennen ihn Titaninitrid — hat insofern ein ganz besonderes Interesse, als er im Gegensatz zu dem längst bekannten Titanonitrid (TiN) von Wasser zersetzt wird, sich damit zu Titandioxydhydrat und Ammoniak umsetzend. Er ist von brauner Farbe und auch hierdurch von dem älteren, blauschwarzen

¹⁾ Trimethylamin, von dem man eine Abspaltung des Bromwasserstoffs in stärkerem Maße als von reinem Ammoniak hätte erwarten können, erwies sich dieser Verbindung gegenüber als wirkungslos, obwohl es, mit ihr und flüssigem Ammoniak in Schießrohre eingeschlossen, tagelang bis auf 60° erwärmt worden war.

²⁾ B. 39, 842 [1906].

Nitrid unterschieden; beim Erhitzen zerfällt er in Titanonitrid und Stickstoff.



Bei Verwendung eines Überschusses an Kaliumamid ließ sich auch das Titan-diimidkalium, $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$, in ziemlich reiner Form als ein Salz von braunroter Farbe erhalten. Die Bindung des Kaliums in dem Salze ist freilich eine ähnlich lockere, wie z. B. diejenige des Natriums im Natriumanilid; denn kommt das Salz an die Luft, so verbrennt es sofort, einen grünlichen Rückstand von Kaliumtitanat und Kaliumoxyd hinterlassend; entsprechend heftig reagiert es natürlich auch mit Wasser.

Da uns die Reindarstellung des Titaninitrids aus der Ammoniakverbindung des Titanstickstoffchlorids in nur unvollkommener Weise gelungen war, haben wir versucht, das halogenfreie Kaliumsalz mit Ammoniumjodid oder Ammoniumsulfid derart umzusetzen, daß das Kalium gegen die Ammoniumgruppe ausgetauscht und das Ammoniumsalz des Titandiimids bzw. das letztere selbst neben Jodkalium bzw. Schwefelkalium gebildet werden sollte. Wir stießen aber wieder auf ähnliche Schwierigkeiten, wie wir sie schon oben gefunden hatten; der Umsatz ließ sich in dem heterogenen System nur unvollkommen erreichen; die völlige Entfernung des Kaliums war nur dann möglich, wenn gleichzeitig etwas Halogen oder Schwefel an seine Stelle trat.

Entsprechend dem amphoteren Charakter des Titandioxyds zeigt also auch das Titandiimid amphotere Eigenschaften: denn das Reaktionsprodukt des Titandiimidkaliums mit Jodkalium bzw. Schwefelkalium kann kaum anders denn als ein jodwasserstoff- bzw. schwefelwasserstoffsäures Salz des Titandiimids dargestellt werden¹⁾.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß der eine von uns äußerer Verhältnisse wegen diese Arbeit aufgeben mußte, haben wir von einer Fortsetzung dieser ebenso mühevollen wie interessanten Versuche bis auf weiteres Abstand genommen²⁾.

¹⁾ Das Titandiimidkalium findet als Salz eines sauren Imids seine Parallele in zwei von Ruff und Geisel (B. 39, 2658 [1905]) früher beschriebenen Salzen des Thiodiimids und Dithiodiimids, dem Thiodiimidquecksilber und Dithiodiimidlei.

²⁾ Die leichte Zersetzbarkeit des Titaninitrids schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Titanonitrid und Stickstoff veranlaßte uns zu einigen Versuchen über dessen Verwertbarkeit zur Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff. Wir versprachen uns einen besonderen Erfolg bei Verwendung des erwähnten, so überaus reaktionsfähigen Kaliumsalzes. Tatsächlich ließ sich bei der Einwirkung eines Gasgemisches von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis von N_2 zu 3H_2 auf das Kaliumsalz des Titandiimids bei etwa 360° eine Kontraktion des Gasgemisches beobachten, die auf eine Ammoniakbildung schließen ließ.

Experimentelles.

Die Darstellung des Titantetrabromids, seine Umsetzung mit flüssigem Ammoniak und das Auswaschen des Reaktionsprodukts mit flüssigem Ammoniak geschah in der früher unter Titanstickstoffbromid beschriebenen Weise¹⁾. Die Verwendung des Titantetrabromids an Stelle des -chlorids war der größeren Löslichkeit des Alkalibromids wegen geboten.

Titani-nitrid, Ti_3N_4 .

Um das mit flüssigem Ammoniak ausgewaschene, gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Bromid in genau äquivalentem Verhältnis mit Kaliumamid umsetzen zu können, mußten wir es zunächst analysieren.

Zu dem Zweck wurde das das Bromid enthaltende Filtrierschießrohr²⁾ aufgesprengt, nachdem dessen Temperatur zuvor bis nahe an -37.7° , die Siedetemperatur des Ammoniaks, gebracht worden war, damit nach dem Öffnen keine Luftfeuchtigkeit eindringen konnte. Über das Rohr wurde ein Vorstoß gezogen, an dem seitwärts ein T-Stück mit Hahn angebracht war und dessen Ende mit einem Wägerohr oder Vorratsgefäß luftdicht verbunden wurde. Dann wurde der Apparat bis auf etwa 15 mm Druck evakuiert und das Schießrohr selbst gleichzeitig im Wasserbad allmählich bis auf 50° erwärmt.

War das überschüssige Ammoniak auf diese Weise entfernt, dann wurde reiner Wasserstoff in die Apparatur eingelassen und nunmehr eine passende Menge der Substanz durch Wenden des Apparates in das Wägerohr oder Vorratsgefäß umgefüllt und in letzterem bis zur endgültigen Verwendung eingeschmolzen.

Analyse: Die Substanz im Wägerohr wurde in einem gekühlten Meßkolben in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Titandioxyd wurde aus der Lösung bei Siedehitze durch Ammoniak gefällt, abfiltriert, gut ausgewaschen und im Platintiegel verglüht und gewogen; im Filtrat wurde das Brom bestimmt; event. wurde auch die Salpetersäurelösung des Bromids ohne vor-
ausgehende Entfernung des Titandioxyds kalt mit Silbernitratlösung gefällt.

Das Ammoniak wurde aus der salpetersauren Lösung nach Zugabe von Natronlauge abdestilliert und im Destillat stets gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur Gewinnung des Kaliumamids, dem wegen seiner größeren Löslichkeit in Ammoniak vor dem Natriumamid der Vorzug

¹⁾ B. 41, 2260 [1908].

²⁾ Statt solcher Rohre verwandten wir gelegentlich auch Kuierohre, in denen das Auswaschen durch mehrfaches Dekantieren bewerkstelligt werden konnte.

gegeben werden mußte, lösten wir in einer Filtrierschießröhre nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren (l. c.) eine genau abgewogene Menge Kalium in Gegenwart von etwas Platinasbest in flüssigem Ammoniak. Um hierbei jede Spur Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auszuschließen, verfahren wir wie folgt:

In einem völlig trocknen Filtrierschießrohr wurden etwa 30 cem völlig trocknen und reinen Ammoniaks verflüssigt; dann wurde in dieses das Kalium in abgewogenen, zylindrischen, dünnen Stückchen eingetragen, während gleichzeitig Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durch das Rohr hindurchgeleitet wurde. Durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, der die Filtrerröhre verschloß, war zu dem Zweck einerseits eine bis zur kugelförmigen Erweiterung des Rohrs verlängerte Glasröhre hindurchgeführt, andererseits eine das abgewogene Kaliumquantum enthaltende Glasröhre. Das Abwägen der Kaliumstückchen geschah in der Weise, daß diese mit Hilfe eines Bohrers aus einem größeren Stück Kalium herausgebohrt und dann in ein schmales, an einem Ende verjüngtes Glasrohr ausgedrückt wurden, während gleichzeitig Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durch das Rohrging; die Kaliumstückchen wurden dann in Wasserstoffatmosphäre abgewogen, deren Auftrieb bei der Wägung Berücksichtigung fand. Nun wurde dem Kalium in der Röhre noch etwas Platinasbest zugefügt und das Asbestfilter in die Erweiterung der Röhre eingebracht; die Röhre selbst wurde zur Capillare ausgezogen, nach Entfernung des Zuleitungsrohres für Wasserstoff mit einer Quecksilberpumpe verbunden, in flüssiger Luft gekühlt und im Vakuum abgeschmolzen. Sobald die Röhre Zimmertemperatur angenommen hatte, ging das bronzefarbene Metallammonium unter stürmischer Wasserstoffentwicklung in das farblose Kaliumamid über, das bei hinreichender Konzentration und starker Abkühlung in weißen, büschelförmig angeordneten, flachen Nadeln, wohl als Ammoniakverbindung, krystallisierte, sich eventuell aber auch durch einfaches Verdunsten des Ammoniaks im Vakuum in Form fester Krusten erhalten ließ.

Die Röhre, in der nun ein sehr starker Wasserstoffdruck herrschte, wurde vorsichtig in flüssiger Luft gekühlt, dann durch Erhitzen an der Capillare geöffnet und erst nach dem Abblasen des Wasserstoffs etwas weiter darunter aufgesprengt, nachdem sie zuvor erst wieder bis nahe an die Siedetemperatur des Ammoniaks erwärmt worden war, um bei dieser und den folgenden Operationen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Nun wurde eine auf die angewandte Kaliummenge berechnete, möglichst genau abgewogene Menge des wie oben dargestellten Bromids in das Rohr über dem Asbestfilter eingefüllt; das Rohrende wurde erneut zur Capillare ausgezogen, evakuiert und abgeschmolzen. Um die Reaktion zwischen dem Bromid und Amid einzuleiten, wurde die Amidlösung durch Wenden der Röhre und geringfügige Abkühlung ihres nun unteren, zur Capillare

ausgezogenen Teiles auf das Bromid herabgesogen, worauf die im Filter etwa verbliebenen Kaliumamidreste durch mehrfaches Hinaufdestillieren von Ammoniak heruntergelöst wurden. Die Farbe des Bromids ging hierbei alsbald von orangefarben oberflächlich in braun über.

Das Rohr wurde 6 Tage im Schüttelapparat durchgeschüttelt und darauf das feinkörnige, dunkelbraune Reaktionsprodukt durch erneutes Wenden des Rohres auf dem Asbestfilter gesammelt und durch wiederholtes Zurückdestillieren von Ammoniak aus der abgelaufenen Lösung 12-mal mit diesem ausgewaschen. Der untere, die Ammoniaklösung des Kaliumbromids und etwas einer Titanverbindung enthaltende Teil der Röhre wurde nun in flüssiger Luft gekühlt; darauf wurde das capillare Ende der nun wieder völlig evakuierten Röhre unter einem starkwandigen, mit Quetschhahn und Glasstöpsel verschlossenen Schlauch abgebrochen und Wasserstoff in sie eingelassen. Nunmehr erst konnte die Röhre unterhalb des Asbestfilters abgeschnitten werden, während gleichzeitig Wasserstoff von oben in die Röhre eintrat, so daß das in dem abgeschnittenen Teil befindliche Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Luft, wie oben das Bromid, in ein Wägerohr umgefüllt und darin bis auf 3 mm Druck von Ammoniak befreit werden konnte.

Das so erhaltene Produkt von dunkelbrauner Farbe wurde von Wasser und verdünnten Säuren derart zersetzt, daß sich ein Teil des Titandioxyds in schwer löslicher Form abschied.

Für die Analyse wurde es deshalb in verdünnte, kalte Salpetersäure eingetragen; das abgeschiedene Titandioxyd wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen, das klare Filtrat zur Bestimmung des Broms mit Silbernitrat in der Kälte gefällt und durch Zugabe von Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit; durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure in einer Quarzschale wurden die überschüssigen Säuren entfernt, das Titandioxyd durch Zugabe von Ammoniak gefällt und im Filtrat davon das Kalium als Kaliumchlorid bestimmt.

So ergab eine aus 0.9828 g Kalium und 4.438 g Bromid mit einem Gehalt von 46.1 % Brom erzielte Substanz folgende Zahlen:

Aus 0.1723 g Sbst.: 0.1248 g lösliches und 0.0471 g unlösliches TiO_2 und 0.0082 g KCl; aus 2.5848 g Sbst.: 1.0663 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$; aus 0.3446 g Sbst.: 0.0680 g AgBr.

Also 60.09 % Ti, 2.49 % K, 26.08 % N, 8.39 % Br.

Unter der nach den folgenden Versuchen wohl berechtigten Annahme, daß bei einer Reaktion in so heterogenem System wie dem vorliegenden und bei der Bildung so schwerlöslicher Substanzen wie

den hier und im Folgenden beschriebenen, sowohl das Ausgangsmaterial als auch das durch weitergehende Umsetzung entstehende Kaliumsalz des Titaninitrids neben dem Titaninitrid selbst unter den Reaktionsprodukten erscheinen werden, berechnet sich hieraus folgende molekulare Zusammensetzung des Reaktionsprodukts:

$0.3611 \text{ Ti}_3\text{N}_4 + 0.1048 \text{ Ti}(\text{NH})_3\text{Br}, 0.5 \text{ NH}_3 + 0.0638 \text{ Ti}(\text{NH})\text{NK}$,
bezw. in %

$72.2 \% \text{ Ti}_3\text{N}_4 + 19.1 \% \text{ Ti}(\text{NH})_3\text{Br}, 0.5 \text{ NH}_3 + 7.5 \% \text{ Ti}(\text{NH})\text{NK}$.

Bei weiteren Versuchen wurden bei ähnlicher Berechnung Beträge von 62 % bzw. 69 % Ti_3N_4 erzielt, obwohl im letzteren Fall das Schütteln noch 4 Tage länger fortgesetzt worden war.

Das Titaninitrid erwies sich als unlöslich in allen üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln.

Titandiimid-kalium, $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$.

Die völlige Entfernung des Halogens aus der Ammoniakverbindung des Titanstickstoffbromids und die Darstellung eines ziemlich reinen Kaliumsalzes der obigen Formel gelingt nur bei Verwendung eines größeren Überschusses von Kalium und etwas längerer Behandlung; sie wird im übrigen aber bis zur Entnahme aus dem Schüttelapparat genau so durchgeführt, wie wir das oben bei der Darstellung des Titaninitrids beschrieben haben. Das dem Schüttelapparat entnommene Rohr wird gewendet, um das Reaktionsprodukt zunächst 5-mal durch Heraufdestillieren von Ammoniak zu waschen; dann aber läßt man das kaliumamidhaltige Filtrat, aus dem inzwischen ein Teil des Kaliumbromids auskristallisiert ist, zum Kaliumsalz wieder zurücklaufen und schüttelt einen weiteren Tag, um alsdann wieder zu wenden und zu waschen, und wiederholt dasselbe noch 3-mal. Die Entnahme des sowohl gegen Luftsauerstoff wie gegen Luftfeuchtigkeit äußerst empfindlichen, rotbraunen Präparates aus dem Rohre geschieht dann wieder ebenso wie diejenige des Titaninitrids.

Zur Analyse wurde die salpetersaure Lösung unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Den Titandioxyd und Kaliumsulfat enthaltenden Rückstand haben wir erst schwach geglüht und gewogen, alsdann mehrfach mit Salzsäure abgeraucht, um das Sulfat zu lösen, und nun mit verdünnter Säure ausgelaugt. Aus der sauren Lösung wurde das Titandioxyd mit Ammoniak gefällt und danach das Filtrat zur Bestimmung des Kaliumsulfats verwendet. Der Stickstoff wurde in besonderer Probe als Ammoniak abdestilliert und gravimetrisch als Ammoniumplatinchlorid zur Wägung gebracht.

Ein Präparat, bei dem eine $1\frac{1}{2}$ -fach größere Menge Kalium Verwendung gefunden hatte, als der Theorie zufolge erforderlich war, ergab:

0.2115 g Sbst.: 0.1513 g TiO_2 , 0.1317 g K_2SO_4 und 0.859 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, entsprechend: 42.95% Ti; 28.10% K; 25.70% N und aus der Differenz 3.25% unbestimmt (H und O).

Das Atomverhältnis aus diesen Zahlen ist: 0.895 Ti:0.721 K:1.835 N, enthält also einen etwas kleineren Betrag an Kalium, denn an Titan. Da das Salz seiner Herkunft und Analyse nach allein durch etwas Titaninitrid verunreinigt sein kann, berechnet sich aus dem Atomverhältnis die folgende molekulare Zusammensetzung: $0.721 \text{ Ti}(\text{NH})\text{NK} + 0.058 \text{ Ti}_3\text{N}_4 + 0.161 \text{ NH}_3$ bzw. in %: 83.7 $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK} + 11.6 \text{ Ti}_3\text{N}_4 + 2.75 \text{ NH}_3 + 1.95$ unbestimmt.

Das Verhältnis Ti:K = 1:0.805 scheint darauf schließen zu lassen, daß schon beim Auswaschen mit flüssigem Ammoniak aus der Verbindung etwas Kalium wieder abgespalten wird, etwa entsprechend der Gleichung:



Tatsächlich fanden wir auch bei einem anderen Präparat, das wir zum Schluß 50-mal (statt 5-mal) mit flüssigem Ammoniak im Filtrierschießrohr extrahiert hatten, das Verhältnis Ti:K = 1:0.7.

Wie das Titaninitrid, so erwies sich auch das Kaliumsalz als unlöslich in allen üblichen indifferenten, organischen Lösungsmitteln; von Alkohol wurde es ohne weiteres zersetzt.

Titandiimid-kalium und Ammoniumjodid bzw. Ammonium-sulfid.

In der Erwartung, das Kalium unseres Salzes durch Ammonium ersetzen zu können, haben wir das Titandiimid-kalium mit Ammoniumjodid und -sulfid in flüssigem Ammoniak umzusetzen versucht:

Titandiimid-kalium und Ammoniumjodid: 5 g Ammoniumjodid, die bei 220° im Wasserstoffstrom sublimiert worden waren, wurden in einem trocknen Filtrierschießrohr mit ca. 35 ccm reinem Ammoniak überschichtet. In üblicher Weise wurde die Röhre mit dem Asbestfilter beschickt und auf dieses wurden 3.24 g Kaliumsalz eingebracht; es fand hier also ein erheblicher Überschuß von Ammoniumjodid Verwendung. Nachdem das Rohr verschlossen worden war, wurde es gewendet und einen Tag lang stehen gelassen. Das hellbraune Reaktionsprodukt wurde mehrfach mit flüssigem Ammoniak extrahiert; als Filtrat erhielten wir eine titanfreie, aber tiefrot gefärbte Lösung von Ammoniumjodid und Kaliumjodid.

Die Analyse des hellbraunen festen Reaktionsproduktes ergab:

0.1596 g Sbst.: 0.0985 g TiO_2 , 0.0050 g K_2SO_4 und 0.6907 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.
— 0.2394 g Sbst.: 0.1266 g AgI , entsprechend: 37.0% Ti; 1.4% K; 27.4% N und 28.6% J; unbestimmt 5.6%.

Bei der Jodbestimmung fand sich insofern eine Schwierigkeit, als durch die Salpetersäure, in der die Substanz gelöst werden mußte, das Jod zu Jodsäure oxydiert wurde und erst nach Zugabe von schwefliger Säure gefällt werden konnte. Da hierdurch auch Silbersulfat und etwas Titansäure in den Niederschlag kamen, mußte das abgeschiedene Jodsilber mit heißem Wasser ausgelaugt und dann nochmals in Kaliumcyanidlösung gelöst werden, um erst aus dieser erneut abgeschieden zu werden — ein Verfahren, das keineswegs Anspruch auf besondere Genauigkeit machen konnte.

Immerhin zeigen die Zahlen in Atomverhältnis umgerechnet:

0.772 Ti:0.036 K:0.225 J:1.955 N oder etwa

0.736 Ti(NH)₂ + 0.0359 Ti(NH)NK + 0.225 HJ + 0.409 NH₃,

daß zwar das Kalium aus dem Salz bis auf einen kleinen Rest entfernt werden konnte, daß dafür aber Jodwasserstoff aus dem Ammoniumjodid in das Titandiimid-Molekül eingetreten war.

Neue Versuche, bei denen genau äquivalente Mengen von Ammoniumjodid und Kaliumsalz oder nur ein geringer Überschuß des ersteren (z. B. 4.5 g NH₄J auf 3.28 g Kaliumsalz) Verwendung fanden, hatten kein wesentlich günstigeres Ergebnis. Die Ammoniaklösung färbte sich, wie bei den vorhergehenden Versuchen, hellblau bis violett und wurde nach etwa 2 Tagen wieder farblos; aber trotz 8-tägigen Schüttelns und vielfachen Extrahierens war eine quantitative Umsetzung nicht zu erzielen.

Das Ergebnis der Einwirkung war ein hellbraun gefärbtes, festes Produkt von wesentlich geringerer Empfindlichkeit gegen die Luft als das Kaliumsalz, ähnlich dem oben beschriebenen Titaninitrid.

Die Analysen ergaben aber neben 40—46 % Titan und 21.5—23.5 % Stickstoff 2.5—4.5 % Kalium und etwa 30 % Jod.

Titandiimid-kalium und Ammoniumsulfid. Zur Darstellung des Schwefelammoniums wurden in einem durch flüssige Luft gekühlten Filtrierschießrohr 4—5 ccm Schwefelwasserstoff und darüber ca. 30 ccm Ammoniak verdichtet; beim allmählichen Erwärmen der Röhre erfolgte unter heftiger Reaktion die Bildung von weißen Ammoniumsulfid-Krystallen, die sich im überschüssigen Ammoniak rasch lösten. Die Lösung mußte vor Luftzutritt bewahrt werden, da sie sich sonst gelblich färbte. Sie wurde in der früher beschriebenen Weise mit dem Titankaliumsalz derart zur Reaktion gebracht, daß sich das Ammoniumsulfid in erheblichem Überschuß befand. Nach einwöchentlichem Schütteln und etwa 20-maliger Extraktion mit Ammoniak wurde das hellbraune Reaktionsprodukt aus dem Rohr genommen und nach Entfernung des noch anhaftenden Ammoniaks und Schwefelammoniums in gutem Vakuum analysiert.

Es zeigte sich, daß das Kalium völlig entfernt worden war, daß aber an seiner Stelle erhebliche Mengen Schwefel von dem Titan-diimid gebunden worden waren; auf 45—49 % Titan fanden wir ca. 25 % Schwefel bzw. im Atomverhältnis auf 1 Ti ca. 0.8 S.

Danzig, den 17. Februar 1912¹⁾.

176. Fr. Fichter und Walter Wenk: Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Vor einiger Zeit beschrieben Fichter und Sjöstedt²⁾ die elektrolytische Oxydation des Benzylsulfids und des Phenylsulfids und zeigten, daß an diesen Schwefelverbindungen unter geeigneten Bedingungen die sonst so leicht zerstörend wirkende elektrochemische Oxydation an Platinanoden unter Schonung der Kohlenwasserstoffreste zur Darstellung der erwarteten Sulfoxyde bzw.

¹⁾ Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 45 und 1221 ff. führt neben dem einzigen, bis dahin als reine Verbindung wirklich erwiesenen Titanstickstoff, dem Titanonitrid TiN , nach wie vor auch noch Wöhlers sog. Ti_3N_4 , Ti_5N_6 und TiN_2 als selbständige Formen auf, obwohl für die beiden letzten von Friedel und Guérin, für das erste von Ruff und Eisner (l. c.) in völlig eindeutiger Weise nachgewiesen worden ist, daß sie nur unreine Zwischenprodukte in Reaktionen darstellen, deren Endprodukt allein Titanonitrid ist. Dies und dazu noch der Umstand, daß ich beim TiN_2 unverdienterweise gar noch mit als Autor genannt worden bin, veranlassen mich, meiner Ansicht Ausdruck zu verleihen, daß hier bezüglich des Umfangs des Referierten etwas zu viel und bezüglich der Kritik etwas zu wenig geschehen ist. Nach den Ausführungen von Friedel und Guérin und von mir erschienen mir alle bisher beschriebenen Titanstickstoffe außer dem Titanonitrid so gründlich erledigt, daß ich glaubte, es mir versagen zu können, in meiner letzten kurzen Bemerkung über den »Titanstickstoff« (B. 42, 900 [1900]) nochmals darauf hinzuweisen, daß dieser das Titanonitrid TiN ist: mehrfache Analysen von Titanonitrid, das aus TiO_2 und Ammoniak in der beschriebenen Weise hergestellt worden war, hatten im übrigen auch dessen Reinheit erwiesen.

Die Arbeit ist im vorliegenden Umfange bereits 1909 fertig gestellt und von mir im November desselben Jahres im Kollegium des hiesigen chemischen Instituts vorgetragen worden; deren Mitteilung hat sich bis jetzt verzögert, da ich gehofft hatte, sie in der Zwischenzeit noch weiter vertiefen zu können.

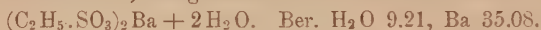
Otto Ruff.

²⁾ B. 43, 3422 [1910].

Sulfone ausgenutzt werden kann. Wir haben den Kreis dieser Versuche nun auf verschiedenartige organische Schwefelverbindungen ausgedehnt und fast durchweg glatte Reaktionen beobachtet, die von den durch rein chemisch wirkende Oxydationsmittel erzielten manchmal verschieden sind¹⁾.

A. Äthyl-rhodanid.

Die bekannte Überführung von Äthylrhodaniden in die entsprechenden Sulfonsäuren gelingt gut, wenn eine Mischung von 10 g Äthylrhodanid mit 100 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure an einer Platindrahtnetz-Anode mit 1140 (statt der berechneten 1110) Amp.-Min. bei 15–20° oxydiert wird. Als Kathode dient ein Platinblechstreifen; ein Diaphragma ist entbehrlich. Während des ganzen Verlaufes beobachtet man eine regelmäßige Kohlendioxydentwicklung. Der Elektrolyt wird auf dem Wasserbad von Eisessig und Salzsäure befreit und mit Hilfe von Bariumcarbonat das äthansulfosaure Barium²⁾ dargestellt.



Zur näheren Identifizierung wurde das Bariumsalz über das Natriumsalz in das Chlorid und schließlich in das Äthan-sulfamid, weiße Nadeln vom Schmp. 58°, verwandelt.



B. Thio-harnstoff.

Durch Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln haben R. Maly³⁾ und L. Storch⁴⁾ das schwer lösliche Nitrat und das schwer lösliche Oxalat einer als «Carbamino-imino-disulfid» bezeichneten Base $H_2N.(HN:)C.S.S.C:(NH).NH_2$ gewonnen. Andererseits waren durch Claus⁵⁾ und Mac Gowan⁶⁾ analog gebaute Stoffe bei der Einwirkung der Halogene auf Schwefelharnstoff erhalten worden («Dischwefelharnstoffdichlorid» usw.), deren Zusammenhang mit den obigen Salzen des Carbaminoimino-disulfids zwar von Mac Gowan⁷⁾ experimentell festgestellt, aber nicht ausdrücklich ausgesprochen worden ist. Endlich hat S. Hector⁸⁾ die Oxydation am

¹⁾ Hr. Wenk wird die ausführlichen Versuchsbeschreibungen in seiner Dissertation veröffentlichen.

²⁾ B. **23**, 908 [1890]. ³⁾ M. **11**, 278 [1890]. ⁴⁾ M. **11**, 452 [1890].

⁵⁾ A. **179**, 139 [1875]. ⁶⁾ Soc. **49**, 190 [1886]; **51**, 378, 666 [1887].

⁷⁾ Er hat auch das entsprechende Trichlormethyl-sulfinat beschrieben.

⁸⁾ J. pr. [2] **44**, 492 [1891].

Allylthioharnstoff durchgeführt und mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung das »Allylformamidin-disulfid« dargestellt. Wir schlagen vor, diesen letzten Namen auch für die entsprechenden Abkömmlinge des Thioharnstoffs zu adoptieren und die Disulfidbase $\text{H}_2\text{N}(\text{HN}:\text{C}:\text{S}:\text{S}:\text{C}(\text{:NH})\text{:NH}_2$ als »Formamidin-disulfid« zu bezeichnen.

Die elektrolytische Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung führt bei Vermeidung von Stromüberschuß nun stets zu Formamidin-disulfid-salzen, von denen namentlich das bisher unbekannte Sulfat auf diesem Wege bequem darstellbar ist. Bei weiterer Oxydation tritt an Platinanoden vollkommener Abbau ein.

1. Elektrolytische Oxydation in salzsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in einer Mischung von 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 90 ccm Wasser, werden an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.02 Amp./qcm bei einer Temperatur von $+2^\circ$ oxydiert. Ein mäßiger Stromüberschuß ist unbedenklich und ein Diaphragma nicht unbedingt nötig; als Kathode dient ein Platinblech. Nach beendeter Elektrolyse wird durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrat das Formamidin-disulfid-Nitrat in einer Ausbeute von 3.7 g (statt der berechneten 5.4 g) ausgefällt.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2, 2\text{HNO}_3$. Ber. S 23.22, HNO_3 45.62.

Gef. » 23.23, » 48.13 (acidimetrisch bestimmt; die Krystalle waren durch anhaftende Säure verunreinigt).

2. Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in 35 ccm 2-n. Schwefelsäure, werden an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.01 Amp./qcm mit der berechneten Strommenge (63.5 Amp.-Min.) oxydiert. Der Kathodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure und ist durch eine Tonzelle abgetrennt. Durch Eiskühlung wird die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Schon während der Elektrolyse scheiden sich an der rauhen Wandung der Tonzelle feine, weiße Krystallnadelchen des Formamidin-disulfid-Sulfats ab, dessen Menge beim Stehen in der Kälte noch zunimmt; der Rest wird aus der Mutterlauge mit Alkohol ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 4.7 g statt der berechneten 4.9 g. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, dagegen unlöslich in Alkohol. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein. In trockenem Zustand hält es sich besser als das Nitrat von L. Storch, doch verpufft es beim Berühren mit einem glühenden Draht.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. Gesamt-S 38.74, H_2SO_4 39.50.

Gef. » 38.80¹⁾, » 39.82.

¹⁾ Durch Oxydation mit warmer konzentrierter Salpetersäure bestimmt.

3. Elektrolytische Oxydation in bromwasserstoffsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in einer Mischung von 20 ccm 50-proz. Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Wasser, werden unter Anwendung eines Diaphragmas mit einer Anodenstromdichte von 0.08 Amp./qcm bei 10° mit der berechneten Strommenge an einem Platindrahtnetz oxydiert. Wie im vorigen Fall beginnt die Ausscheidung des Formamidin-disulfid-Hydrobromids¹⁾ in hübschen, weißen Kryställchen schon während der Elektrolyse, doch beläuft sich die Ausbeute nur auf 2.5 g statt der berechneten 6.15 g, weil das Bromid viel leichter löslich ist als das Sulfat.

$C_2H_6N_4S_2 \cdot 2HBr$. Ber. S 20.55, HBr 51.86.

Gef. » 21.46, » 54.01.

C. Äthyl-sulfid.

Das Äthylsulfid verhält sich bei der elektrolytischen Oxydation wie das von Fichter und Sjöstedt untersuchte Phenylsulfid, indem es in salzsaurer Lösung zuerst zum Äthyl-sulfoxyd und dann zum Äthyl-sulfon oxydiert wird. Will man das Sulfon auf diesem Wege darstellen, so ist es indes viel vorteilhafter, die Reaktion in zwei Stufen vorzunehmen und das Äthylsulfoxyd erst nach seiner Isolierung und Reinigung der weiteren Oxydation zu unterwerfen.

1. Äthyl-sulfoxyd. — 20 g Äthylsulfid werden in einer Mischung von 70 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und ohne Diaphragma an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.02 Amp./qcm bei 15° mit der für die Bildung des Sulfoxyds berechneten Strommenge (715 Amp.-Min.) oxydiert. Die Lösung wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei unter 12 mm Druck bei 87°²⁾ das Äthyl-sulfoxyd als dicke, wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch übergeht. Die Ausbeute beträgt 16.6 g oder 70.5% der theoretischen. Bei Anwendung von etwas größerer Strommenge läßt sich die Ausbeute noch erhöhen, doch wird dann stets daneben etwas Äthylsulfon gebildet.

$(C_2H_5)_2SO$. Ber. S 30.21. Gef. S 30.00.

2. Äthyl-sulfon. — 5 g Äthylsulfoxyd wird in einer Mischung von 80 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure wie beim vorhergehenden Versuch oxydiert, nur unter Innehaltung einer Temperatur von etwa 30°, damit die Bildung des Sulfons gefördert wird. Der Elektrolyt wird nach Durchleiten der berechneten Strommenge eingedampft und hinterläßt 2.55 g Äthylsulfon in großen Tafeln vom

¹⁾ Mac Gowan, Soc. 51, 378 [1887].

²⁾ R. Pummerer fand als Siedepunkt bei 15 mm Druck 88—89°. B. 43, 1401 [1910].

Schmp. 70°; bei Anwendung des Doppelten der berechneten Strommenge erhöht sich die Ausbeute auf 3.8 g oder 66 %.

(C₂H₅)₂SO₂. Ber. S 26.25. Gef. S 26.03¹⁾.

D. *o*-Nitrobenzyl-sulfid.

Fichter und Sjöstedt haben Benzylsulfid in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure an Platinanoden glatt zum Benzylsulfoxyd oxydiert, unter der Voraussetzung, daß kein Stromüberschuß verwendet und daß die Temperatur niedrig gehalten wurde. In durchaus analoger Art läßt sich auch das *o*-Nitrobenzyl-sulfid²⁾ in essigsaurer Lösung elektrochemisch zum *o*-Nitrobenzyl-sulfoxyd oxydieren und zwar bei Gegenwart von Salzsäure, von Salpetersäure und von Phosphorsäure. Der Versuch gelingt am besten in salzsaurer Lösung, und unter diesen Umständen mag die intermediäre Bildung eines Sulfid-dichlorides angenommen werden, das sich zum Sulfoxyd hydrolysiert. In salpetersaurer oder phosphorsaurer Lösung muß dagegen eine direkte Oxydation des Sulfids eintreten. Infolge der geringeren Löslichkeit des *o*-Nitrobenzylsulfids arbeitet man vorteilhaft bei mindestens 60°. Steigert man aber die Temperatur bis auf 100°, so tritt in salzsaurer Lösung neben dem Sulfoxyd ein anderes Produkt immer reichlicher auf, das *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyd, [C₆H₄(NO₂).CH₂.]₂S₂O₂; durch Umlagerung und Spaltung des Sulfoxyds unter dem Einfluß der warmen Salzsäure entsteht vermutlich intermediär, analog der von Herrmann³⁾ und Smythe⁴⁾ am Benzylsulfoxyd untersuchten Reaktion, *o*-Nitrobenzyl-disulfid, das seinerseits zum Disulfoxyd weiter oxydiert wird.

Die elektrochemische Oxydation des *o*-Nitrobenzylsulfids oder des *o*-Nitrobenzylsulfoxyds zum Sulfon gelingt an Platinanoden nicht; Stromüberschüsse veranlassen eine Spaltung, als deren Produkt der leicht nachweisbare *o*-Nitro-benzaldehyd aufgefunden wurde.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch rein chemische Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisessig, Benzylsulfid nur bis zum Sulfoxyd und nicht bis zum Sulfon oxydieren können⁵⁾. Nur Kaliumpermanganat liefert in essigsaurer Lösung aus dem Benzylsulfoxyd das Benzylsulfon⁶⁾.

¹⁾ Die S-Bestimmung wurde nach Pringsheim durchgeführt, B. **36**, 4244 [1903]; B. **41**, 4267 [1908]; Ph. Sjöstedt, Diss., Basel 1911, S. 33.

²⁾ M. Jahoda, M. **10**, 874 [1889], hat das *o*-Nitrobenzylsulfid, das *o*-Nitrobenzylsulfoxyd und das *o*-Nitrobenzylsulfon beschrieben.

³⁾ B. **39**, 3812 [1906].

⁴⁾ Soc. **95**, 349 [1910].

⁵⁾ O. Hinsberg, B. **41**, 2836 [1908].

⁶⁾ R. Otto und R. Lüders, B. **13**, 1284 [1880].

1. *o*-Nitrobenzyl-sulfid, oxydiert in salzsaurer Lösung.

6.1 g *o*-Nitrobenzylsulfid (Schmp. 124°) werden in einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure an einer Platindrahtnetz-Anode mit einer Stromdichte von 0.06 Amp./qcm mit 64 Amp.-Min. (der berechneten Menge) bei einer Temperatur von 70–75° elektrolysiert. Beim Stehen krystallisieren weiße Nadeln des schwer löslichen *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyds in einer Ausbeute von 0.2 g (oder 3.1 %) aus; durch Einengen des Filtrats im Vakuum und Füllen mit Wasser gewinnt man 6 g *o*-Nitrobenzylsulfoxyd oder also eine Ausbeute von 93.4 %. Das Sulfoxyd läßt sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren und bildet dann sehr feine, schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 164.5°.

Führt man die Elektrolyse mit demselben Ansatz bei 100° und mit 104 Amp.-Min. durch, so erhält man 1.3 g = 17.6 % *o*-Nitrobenzylidisulfoxyd neben 4 g = 62.5 % *o*-Nitrobenzylsulfoxyd.

Das *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyd läßt sich am besten aus Eisessig umkrystallisieren und bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 144°. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich und in Alkohol und Eisessig viel schwerer löslich als das *o*-Nitrobenzylsulfoxyd; in Aceton löst es sich leichter.

$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$. Ber. C 45.62, H 3.28, N 7.61, S 17.42.

Gef. » 45.89, » 3.44, » 8.41, » 17.56.

2. *o*-Nitrobenzyl-sulfid, oxydiert bei Gegenwart von Sauerstoffsäuren.

In einer Mischung von Eisessig und Phosphorsäure erhielten wir bei sonst gleicher Anordnung wie bei obigen Versuchen bis zu 80 % Ausbeute an *o*-Nitrobenzyl-sulfoxyd neben etwas *o*-Nitrobenzaldehyd; in Mischungen von Eisessig und Salpetersäure wurde eine Ausbeute von 65 % erzielt neben reichlicheren Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd. In schwefelsaurer Lösung aber trat Zerstörung ein, und es war außer geringen Mengen von Sulfoxyd kein krystallisierbares Oxydationsprodukt zu isolieren.

E. *p*-Nitrobenzyl-sulfid.

Das von Otto Fischer¹⁾ beschriebene *p*-Nitrobenzyl-sulfid vom Schmp. 159° ist sehr schwer löslich und darum für solche Oxydationsversuche weniger geeignet. Dennoch gelang es durch Anwen-

¹⁾ B. 28, 1333 [1895].

dung geringer Stromdichte das *p*-Nitrobenzyl-sulfoxyd elektrolitisch zu gewinnen. Eine Spaltung der Molekel war bei mäßigem Stromüberschuß nicht zu beobachten, das entsprechende Sulfon¹⁾ aber konnte elektrochemisch ebensowenig dargestellt werden wie beim *o*-Nitrobenzylsulfid oder beim Benzylsulfid. Neben dem *p*-Nitrobenzyl-sulfoxyd erhält man ein schwer lösliches, chlorhaltiges Produkt in kleiner Menge, entweder ein Chlor-*p*-nitrobenzylsulfid oder ein Chlor-*p*-nitrobenzylsulfoxyd.

3,04 g *p*-Nitrobenzylsulfid werden in einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 30 ccm konzentrierter Salzsäure bei 75—85° an einer großen Platinanode mit einer Stromdichte von 0.006 Amp./qcm²) mit 64 (statt 32) Amp.-Min. oxydiert. Die Kathode besteht aus Blei, das Auskrystallisieren von unverändertem Sulfid wird nach Möglichkeit durch Rühren verhindert. Schon während des Versuchs beginnt die Ausscheidung gelblicher Nadelchen des chlorhaltigen Produkts vom Schmp. 168°, von dem 0.25 g erhalten werden. Das Filtrat ergibt beim Füllen mit Wasser das schon von Veit angedeutete *p*-Nitrobenzylsulfoxyd in einer Menge von 2 g oder 63 %/o. Es läßt sich aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisieren und so am besten rein erhalten; aus Alkohol oder aus Eisessig kommt es in langen, feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 208—210° heraus. Ein zur Kontrolle aus dem Sulfid durch Oxydation mit warmer Salpetersäure dargestelltes Präparat war vollkommen identisch.

C₁₄H₁₂O₅N₂S. Ber. S 10.02. Gef. S 9.60.

F. Aceton-äthylmercaptol.

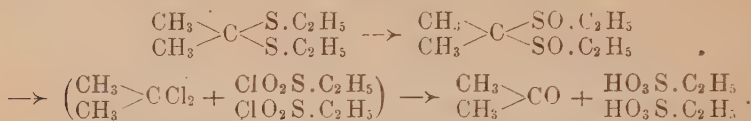
Baumann³⁾ hat gezeigt, daß das Aceton-äthylmercaptol, (CH₃)₂C(S.C₂H₅)₂, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung das Di-äthylsulfon-dimethyl-methan oder Sulfonal, (CH₃)₂C(SO₂.C₂H₅)₂, liefert. Bei der elektrolytischen Oxydation in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure erhält man aber als ausschließliche Produkte Äthan-sulfonsäure und Aceton. Die Spaltung kann nun aufgefaßt werden als eine sekundäre Reaktion, indem zuerst in normaler Reaktion das bisher unbekannte Di-äthylthionyl-2.2-propan, (CH₃)₂C(SO.C₂H₅)₂, sich bildet, das seinerseits durch die Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Chlors nach der von Spring und Winssinger⁴⁾ am Äthylsulfoxyd unter-

¹⁾ L. Veit, Diss., Basel 1905, S. 43.

²⁾ Größere Stromdichte darf man nicht anwenden, weil sonst das Sulfid der Oxydation zum Teil entgeht.

³⁾ B. 18, 883 [1885]; 19, 2806 [1886]. ⁴⁾ B. 15, 445 [1882].

suchten Reaktion bei Gegenwart von Wasser zerfällt und damit die Bildung der genannten Spaltprodukte veranlaßt¹⁾:



Ist diese Hypothese richtig, so mußte durch Ausschluß des Wassers die Isolierung des ersten Oxydationsproduktes, des Sulfoxyds, möglich sein. In der Tat ist es uns gelungen, bei der Elektrolyse in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig das Di-äthylthionyl-2.2-propan zu isolieren und als farblose Flüssigkeit rein zu erhalten. Der Körper ist durch seinen Geruch ausgezeichnet, der von demjenigen des Aceton-äthylmercaptols durchaus abweicht, aber ihm an Widerlichkeit nicht nachsteht. Ein ähnlicher Geruch wird bei der Oxydation des Aceton-äthylmercaptols mit Permanganat beobachtet, so daß vermutlich auch bei jener Reaktion das Sulfoxyd als Zwischenstufe auftritt.

Das Di-äthylthionyl-2.2-propan läßt sich als echtes Sulfoxyd leicht zum Sulfid reduzieren und zum Sulfon oxydieren. Bei diesen Versuchen war es uns äußerst wertvoll, daß wir durch Zufall eine bequeme Reaktion zur Erkennung und Isolierung des Aceton-äthylmercaptols auffanden. Sie beruht darin, daß das Mercaptol ähnlich wie andere Sulfide — am Äthylsulfid hat schon A. Loir derartige Reaktionen untersucht²⁾ — mit Mercurisalzen sehr beständige Additionsprodukte von den Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, HgCl_2 liefert, in welchen nur eines der beiden Schwefelatome die Addition durch Nebenvaleanzbindung vermittelt. Das Mercurinitratsalz ist so beständig, daß es beim Schütteln von Aceton-äthylmercaptol mit Mercuronitrat-Lösung unter Abscheidung von Quecksilber analog der bekannten Reaktion der Mercurosalze mit Ammoniak entsteht.

1. Aceton-äthylmercaptol in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

4.1 g Aceton-äthylmercaptol werden in einer Mischung von 75 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und an einer Platinanode mit 0.02 Amp./qcm bei 10° mit der für die Bildung der

¹⁾ Sulfonal wird, wie wir uns überzeugt haben, bei der elektrolytischen Oxydation nicht gespalten und kann also nicht die Zwischenstufe der Reaktion darstellen.

²⁾ A. 107, 234 [1858].

Äthansulfosäure berechneten Strommenge oxydiert. Die Kathode besteht ebenfalls aus Platin, ein Diaphragma ist unnötig. Nach beendeter Elektrolyse wird mit Wasser verdünnt und destilliert. Im wäßrigen Destillat läßt sich durch die Jodoformreaktion Aceton nachweisen neben einem Rest unangegriffenen Mercaptols. Die rückständige Lösung wird nach dem Verjagen der Salzsäure und des Eisessigs mit Bariumcarbonat neutralisiert und liefert durch Fällung mit Alkohol 9 g (statt der berechneten 9.77 g) äthan-sulfosaures Barium.



Äthansulfamid daraus:



2. Aceton-äthylmercaptol in Chlorwasserstoff-Eisessig bei Ausschluß von Wasser.

Eine Pulverflasche mit eingeriebenem Bimsteinstopfen nimmt den Elektrolyten auf: im Bimstein sind durch genau passende Löcher ein Gaszuleitungsrohr, ein Gasableitungsrohr, 2—3 runde Graphitstäbe als Anoden und ein Platinblech mit Drahtstiel als Kathode eingesetzt, und das Ganze dann durch Wasserglas gedichtet. 4.1 g Aceton-äthylmercaptol, gelöst in 90 ccm mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig, dem noch etwa 10 % Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, werden nun unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas mit dem Anderthalbfachen der für die Bildung des Sulfoxyds berechneten Strommenge oxydiert, dann mit Wasser versetzt, durch Destillation von unangegriffenem Mercaptol befreit und die rückständige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei scheidet sich etwa 1 g eines braunen Öles ab, das durch Äther von der gleichzeitig entstandenen Äthansulfosäure getrennt und, nach Ansammlung größerer Mengen, zur Reinigung im Vakuum destilliert wird. Es siedet unter 14 mm Druck bei 134—135°. Das Di-äthylthionyl-2.2-propan ist in Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, und manchmal trotz wiederholter Destillation schwach bräunlich gefärbt. Es ist schwerer als Wasser (Aceton-äthylmercaptol ist leichter) und gibt mit Mercurisalzen keine Fällung. Sein widerlicher Geruch bewirkt leicht Kopfschmerzen.



¹⁾ Das Di-äthylthionyl-2.2-propan ist leicht mit blauer Flamme brennbar, und veranlaßt bei dem Versuche der Elementaranalyse durch Verbrennen mit Bleichromat Verpuflungen mit blitzartiger Feuererscheinung im Rohr, so daß keine brauchbaren Kohlenstoffzahlen erhalten wurden.

3. Reduktion und Oxydation des Di-äthylthionyl-2.2-propan.

1 g des Sulfoxyds gab bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure sofort das am Geruch leicht kenntliche Aceton-äthylmercaptol, das nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf beim Schütteln mit Mercurinitrat-Lösung eine reichliche Menge Mercurinitrat-Additionsprodukt (s. u.) liefert.

Andererseits gab 1 g des Sulfoxyds beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in der Wärme 0.65 g Sulfonal, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 125° schmolz.

4. Aceton-äthylmercaptol-Mercurinitrat und -Mercurichlorid.

Das Mercurinitrat-Doppelsalz, durch Schütteln des Mercaptols mit einer wäßrigen Lösung von Mercurinitrat dargestellt, ist in Wasser unlöslich, läßt sich aber leicht aus heißem Alkohol oder aus heißem Aceton krystallisieren und bildet große, dünne, biegsame, silberglänzende Tafeln vom Schmp. 76°.

$C_7H_{16}S_2, Hg(NO_3)_2$. Ber. S 13.14, Hg 40.96.

Gef. » 12.91 (nach Carius), » 41.64¹⁾.

Schüttelt man Mercaptol mit Mercurinitrat-Lösung, so erhält man sofort einen schwarzen Niederschlag (empfindliche Reaktion!), dem durch Anskochen mit Aceton das Mercurinitrat-Additionsprodukt entzogen werden kann, während ein Tröpfchen Quecksilber zurückbleibt.

Das Mercurichlorid-Doppelsalz bildet einen lockeren Niederschlag, der, in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich, sich in konzentrierter Salzsäure auflöst und daraus durch Wasserzusatz in Form glänzender, weißer Flitterchen ausfällt. Der Körper verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

$C_7H_{16}S_2, HgCl_2$. Ber. Hg 45.96, Cl 16.30.

Gef. » 45.75, » 15.91.

G. Phenyl-äthyl-sulfid.

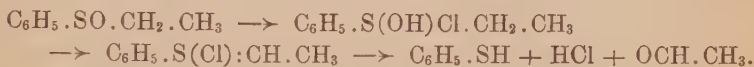
Während die symmetrisch gebauten Sulfide, Äthylsulfid und Phenylsulfid, in normaler Weise elektrochemisch zu Sulfoxyden und Sulfonen oxydiert werden, verhält sich das unsymmetrische Phenyl-äthyl-sulfid durchaus abweichend: es wird gespalten und gibt als einziges faßbares Produkt Benzol-sulfonsäure, indem es offenbar nach der Bruttogleichung:



oxydiert wird. Wenn die Spaltung nur bei Gegenwart von Wasser einträte, so wäre eine Erklärung wie beim Aceton-äthylmercaptol zulässig. Allein auch beim völligen Ausschluß des Wassers erhält man

¹⁾ elektrolytisch aus der Lösung des Salzes in konzentrierter Salzsäure.

nur Benzolsulfonsäure und nicht das erwartete Sulfoxyd. Wir nehmen darum an, es bilde sich zwar zunächst das Sulfoxyd, das aber, wie nach den Ausführungen von E. Fromm und G. Raiziß¹⁾ zu erwarten, labil ist (die SO-Gruppe ist einerseits primär, andererseits tertiär gebunden). Nach der von Th. P. Hilditch²⁾ untersuchten Reaktion lagert es Salzsäure an, spaltet Wasser ab, und zerfällt dann in Acetaldehyd und Phenylmercaptan, deren normale Oxydationsprodukte, Essigsäure und Benzol-sulfonsäure, schließlich erhalten werden:



3 g Phenyl-äthyl-sulfid, nach den Angaben von K. Auwers und C. Beger³⁾ dargestellt und vom stets anhaftenden Phenylmercaptan durch Schüteln mit Bleiacetatlösung befreit, werden in 70 ccm mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig in dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparat an Graphitanoden mit der berechneten Strommenge oxydiert. Nach dem Abdestillieren des Eisessig bleibt beim Eindampfen der mit Wasser vermischten Lösung ein saurer Sirup zurück, der, mit Bariumcarbonat neutralisiert, durch Einengen 3.2 g (statt der ber. 5.1 g) benzolsulfonsaures Barium lieferte. Das Salz wurde sicher identifiziert, indem es bei der Kalischmelze Phenol ergab.



H. Phenyl-disulfid.

Fichter und Sjöstedt haben Benzyl-disulfid elektrochemisch glatt zu Benzyl-disulfoxyd oxydiert. Versuche mit Phenyl-disulfid ergaben ein durchaus verschiedenes Resultat, indem bei Gegenwart von Wasser an Platinanoden oxydative Spaltung in zwei Molekel Benzol-sulfonsäure eintritt, bei Ausschluß des Wassers aber an Graphitanoden überhaupt keine Veränderung zu beobachten ist. Schon R. Schiller und R. Otto⁴⁾ haben festgestellt, daß Chlor bei Gegenwart von Wasser aus Phenyl-disulfid Benzolsulfochlorid erzeugt.

2.7 g Phenyl-disulfid werden in einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Salzsäure bei 40—50° an einer Platinanode mit 0.04 Amp./qcm und mit etwas mehr als der nach der Gleichung



berechneten Strommenge oxydiert, und geben nach der üblichen Aufarbeitung 5.6 g (statt der ber. 5.81 g) benzol-sulfosaures Barium.



Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, April 1912.

¹⁾ A. **374**, 90 [1910]

²⁾ B. **44**, 3583 [1911].

³⁾ B. **27**, 1733 [1894].

⁴⁾ B. **9**, 1637 [1876].

177. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Pseudocedrol, ein physikalisch Isomeres des Cedrols. II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole. III. Tetrahydro-caryophyllen.)

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Aus dem Cedernholz-Öl hat man früher folgende Bestandteile isoliert: 1. einen festen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das Cedrol, und 2. einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das natürliche »Cedren«. Im festen Cedrol dürfte ein tertiärer Alkohol vorliegen.

Wie wir schon in unserer letzten Mitteilung¹⁾ hervorhoben, findet sich das feste Cedrol nicht in allen Cedernholzölen; dagegen gelang es uns aber, in allen Cedernholzölen das Vorkommen eines primären Alkohols $C_{15}H_{24}O$, des Cedrenols, festzustellen. Im festen Cedrol sowohl wie im primären Cedrenol als auch im »Cedren« liegt dasselbe Kohlenstoffskelett vor.

Außer diesen Bestandteilen mußten aber in den hochsiedenden Anteilen des Cedernholzöles noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden sein. Eine nähere Untersuchung der Cedernholzöle ergab nun auch, daß in ihnen ein flüssiger, gesättigter Alkohol $C_{15}H_{26}O$ enthalten ist, welcher ebenfalls der Sesquiterpenreihe angehört, und den wir zum Unterschied vom wohlbekannten festen Cedrol Pseudocedrol nennen. Zur Isolierung dieses Alkohols wurde folgendermaßen verfahren.

I. Pseudocedrol, $C_{15}H_{26}O$.

Bei der systematischen Fraktionierung des Cedernholzöles erhält man 2 Hauptfraktionen, von denen die eine im wesentlichen unter 10 mm Druck zwischen 120° und 130° siedet, die andere unter demselben Druck bei 145—155°. Zwischen beiden Fraktionen gehen verhältnismäßig geringe Mengen über, ebenso sind nur geringe Anteile niedriger und höher siedender Substanzen vorhanden. Die niedrig siedende Hauptfraktion enthält in der Hauptsache das »Cedren«, und sie macht ungefähr 68—70% des Gesamtöles aus. Die höher siedende Fraktion (145—155°) wurde, wie beschrieben, zum Zwecke der Abtrennung des primären Cedrenols mit Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise behandelt und der nicht reagierende Anteil dieser Fraktion nach dem Verseifen fraktioniert. Aus 2 kg Rohöl wurde erhalten:

¹⁾ B. 45, 786 [1912].

1. Fraktion: $\text{Sdp}_9 = 144-147^\circ$, 19 g, $d_{20} = 0.9957^\circ$, $\alpha_D^{20} = +21^\circ$,
2. » $\text{Sdp}_9 = 147-152^\circ$, 124 g, $d_{20} = 0.9964^\circ$, $\alpha_D^{20} = +21.5^\circ$,
 $n_D^{20} = 1.5131^\circ$,
3. » $\text{Sdp}_9 = 152-157^\circ$, 40 g, $d_{20} = 0.9976^\circ$, $\alpha_D^{20} = +23^\circ$,
4. » $\text{Sdp}_9 = 157-164^\circ$, 28 g, $d_{20} = 0.9990^\circ$, $\alpha_D^{20} = +24.5^\circ$.

Die Hauptfraktion, $\text{Sdp}_9 = 147-152^\circ$, welche die oben angegebenen Daten besitzt, stellt ein recht zähflüssiges, schwach grünlich gefärbtes, fast geruchloses Öl dar. Ihrer Analyse und Molekularrefraktion zufolge liegt ein gesättigter Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ vor.

0.1300 g Sbst.: 0.3869 g CO_2 , 0.1338 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 81.08, H 11.71, Mol.-Ref. 66.40.

Gef. » 81.16, » 11.52, » 66.86.

Es gelang auf keine Weise, aus diesem recht zähflüssigen Öl feste Bestandteile abzuscheiden; wäre das feste Cedrol in dem in Arbeit genommenen Öl vorhanden gewesen, so hätte es in dieser Fraktion auftreten müssen. Wie angedeutet, nennen wir diesen neuen Alkohol Pseudocedrol, um ihn vom festen Cedrol zu unterscheiden. Der Körper ist seinem ganzen Verhalten nach ein Alkohol: er reagiert mit Natrium und bildet beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, wobei gleichzeitig etwas Wasser abgespalten wird.

Daß kein primärer Alkohol vorliegt, geht aus seiner Gewinnung hervor: er reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid. Es blieb die Frage offen, ob Pseudocedrol einen sekundären oder tertiären Alkohol vorstellt. Um darüber eine Entscheidung zu fällen, haben wir den Alkohol in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert. Hätten wir es mit einem sekundären Alkohol zu tun, so hätte ein Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ entstehen müssen, da ja das Pseudocedrol vollkommen gesättigt ist. Dieser Versuch fiel vollständig negativ aus; es konnten nur äußerst geringe Mengen eines Semicarbazons gewonnen werden, die aber wahrscheinlich vom »Cedron« herrühren, das möglicherweise aus dem Cedren herrührt, welches bei der Einwirkung von Eisessig auf Pseudocedrol primär spurenweise gebildet wird. Wahrscheinlich liegt also ein tertiärer Alkohol vor. Einen positiven Beweis für die tertiäre Natur des Pseudocedrols ergab die Behandlung des Alkohols mit Zinkstaub im Einschmelzrohr.

Dihydro-cedrene, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$.

1. Nach dem Verfahren von F. W. Semmler¹⁾ kann man tertiären Alkoholen durch Erhitzen mit Zinkstaub ihren Sauerstoff

¹⁾ B. 27, 2520 [1894]; 33, 776 [1900].

entziehen, wobei man den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff erhält; diese Reaktion geht aber, wahrscheinlich unter dem Einfluß des Zinkoxyds, parallel mit der Bildung des entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Im vorliegenden Falle entsteht neben einem gesättigten Dihydro-cedren auch Cedren.

Je 15 g Pseudocedrol wurden im Bombenrohr $2\frac{1}{2}$ Stunden mit 40 g Zinkstaub auf $225-235^{\circ}$ erhitzt. Beim Öffnen der starken Druck enthaltenden Röhren entweichen beträchtliche Mengen Wasserstoff. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der entstandene Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert.

$$\text{Sdp}_{10} = 116-124^{\circ}, d_{20} = 0.9199^{\circ}, \alpha_D = -17^{\circ}, n_D = 1.4977^{\circ}.$$

Die Ausbeute war aus 30 g Alkohol 21 g Kohlenwasserstoff.

0.1002 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.1096 g H_2O . — 0.0949 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.1048 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. » » 87.38, » 12.62.

Gef. » 87.12, 87.48, » 12.24, 12.36.

Sowohl die Dichte als auch die Analyse, ebenso wie die Unbeständigkeit des Kohlenwasserstoffes gegen Brom sprechen für ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Wir versuchten zunächst die Reinigung des Gemisches mittels Kaliumpermanganat, ohne jedoch ein vollkommen brombeständiges Produkt zu erhalten. Auch die Ozonisierung in Eisessiglösung ergab keine günstigen Resultate. Dagegen gelang uns die Reindarstellung des Dihydro-cedrens auf folgendem Wege:

20 g des Kohlenwasserstoff-Gemisches wurden in 100 g trockenem Chloroform gelöst und unter Kühlung Ozon durchgeleitet. Schon nach $2\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten erwies sich die Lösung als gegen Brom beständig, während bei gleicher Arbeitsweise erfahrungsgemäß stets etwa 7 Stunden für die angewandte Menge eines vollkommen ungesättigten Cedrens notwendig waren. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum bei $30-40^{\circ}$ wurde der Rückstand 5 Stunden mit Wasser gekocht, das Öl in Äther genommen, dieser mit Soda gewaschen und nach dem Trocknen mittels wasserfreiem Natriumsulfat verdampft. Beim Destillieren erhielten wir 6 g einer zwischen 109° und 135° siedenden Fraktion; außerdem gingen zwischen 135° und 170° noch etwa die gleiche Menge eines Öles über. Die niedrig siedende Fraktion wurde zweimal über Kalium destilliert; sie zeigte dann folgende Daten: $\text{Sdp}_{10} = 106-115^{\circ}$, die Hauptmenge ging zwischen 109° und 112° über.

$$d_{20} = 0.907^{\circ}, \alpha_D = +37^{\circ}, n_D = 1.4882^{\circ}.$$

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. Mol.-Ref. Ber. 64.84. Gef. 65.52.

Der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit, welche gegen Brom vollständig beständig ist und in Eisessiglösung von Permanganat nicht angegriffen wird.

0.1084 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.1208 g H₂O.

C₁₅H₂₆. Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. » 86.76, » 12.47.

Der Wasserstoffgehalt und die Brombeständigkeit des Produktes lassen uns keinen Zweifel daran, daß hier ein Dihydro-cedren vorliegt. Der zu geringe Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl aus der diesem Körper eigentümlichen Schwerverbrennlichkeit.

2. Reduktion von Cedren mittels Platin und Wasserstoff.

7 g Cedren, Sdp₁₀. = 119°, ($\alpha_D = -59^\circ$, $d_{20} = 0.9325$) wurden nach der Methode von R. Willstätter und E. W. Mayer¹⁾ einen Tag lang mit 1.4 g Platin und Wasserstoff behandelt. Nach dieser Zeit reagierte eine herausgenommene Probe nicht mehr mit Brom. Nach dem Absieden des Äthers wurde das reduzierte Produkt im Vakuum destilliert. Es zeigte folgende Daten: Sdp₁₀. = 122–123°, $d_{20} = 0.9204^\circ$, $\alpha_D^{20} = +2^\circ$, $n_D^{20} = 1.4929$. Mol.-Ref. gef. 65.06, C₁₅H₂₆ ber. 64.84.

0.1260 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.1428 g H₂O.

C₁₅H₂₆. Ber. C 87.38, H 12.62.

C₁₅H₂₄. » » 88.23, » 11.77.

Gef. » 87.05, » 12.68.

Das in quantitativer Ausbeute entstehende Dihydro-cedren ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von äußerst schwachem Geruch. Sie ist gegen Brom und gegen Permanganat in Eisessiglösung vollkommen beständig.

Wir erkennen, daß sich die beiden Dihydrocedrene, welche wir oben beschreiben, in ihren physikalischen Daten unterscheiden. Die Zinkstaubdestillation bei der hohen Temperatur von 230° ist immerhin eine energische Reaktion, die Ringsysteme, wie sie in der Sesquiterpenreihe vorliegen, leicht verändern können. Uns lag nur daran, nachzuweisen, daß das Pseudocedrol an Zinkstaub verhältnismäßig leicht seinen Sauerstoff abgibt. Bei der hohen Einwirkungstemperatur könnte leicht ein Dihydrosesquiterpen beigemengt sein, welches die physikalischen Daten des Kohlenwasserstoffs beeinflußt. Weitere Versuche müssen darüber entscheiden. Jedenfalls ist das Dihydrocedren, welches nach der Reduktionsmethode mittels Platin und Wasserstoff entsteht, ein reines Dihydrocedren, und es ist bei der ge-

¹⁾ B. 41, 1475, 2199 [1908]; vergl. auch Ch. Z. 36, 287.

linden Reduktionsart wohl kein Zweifel vorhanden, daß ihm dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde liegt wie dem Cedren.

Die Gewinnung der gesättigten, hydrierten Sesquiterpene ist von großem wissenschaftlichen Interesse, weil sie, unter einander verglichen, uns einen Anhalt geben, welchem System die einzelnen Sesquiterpene angehören. Leider kennen wir bisher nur wenige hydrierte Sesquiterpene, wir stellen diese hier zusammen.

						Brechungs- exponent
a) Tetrahydro-san- talen ¹⁾	$C_{15}H_{28}$	Sdp ₉ . — 116—118°	$d_{20} = 0.864^0$	$n_D^{20} = 1.4676^0$	$\alpha_D^{20} = + 7\frac{1}{2}$	
b) Tetrahydrocaryo- phyllen ²⁾	$C_{15}H_{28}$	Sdp ₁₂ . — 122—123°	$d_{20} = 0.8712^0$	$n_D^{20} = 1.4700^0$	$\alpha_D^{20} = + 3^0$	
c) Dihydroisocaryo- phyllen ³⁾	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₉ . — 137—138°	$d_{20} = 0.919^0$	$n_D^{20} = 1.4925^0$		
d) Dihydrocedren (nach der Platin- Methode)	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₀ . — 122—123°	$d_{20} = 0.9204^0$	$n_D^{20} = 1.4925^0$	$\alpha_D^{20} = + 2^0$	
e) Dihydrocedren (mittels Zinkstaub)	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₀ . — 109—112°	$d_{20} = 0.907^0$	$n_D^{20} = 1.4882^0$	$\alpha_D^{20} = + 37^0$	

Cedren aus Pseudocedrol.

Um die Alkoholnatur des Pseudocedrols nachzuweisen, ließen wir auf dasselbe 99-proz. Ameisensäure einwirken.

20 g Pseudocedrol wurden mit 60 g 99—100-proz. Ameisensäure in der Kälte versetzt. Zuerst geht alles in Lösung, nach einigen Sekunden aber tritt Trübung ein. Es wurde bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Soda gewaschen und dann verarbeitet. Nach mehrmaliger Destillation über Natrium gingen 9 g eines Kohlenwasserstoffes über.

Sdp₃. = 119—121°, $d_{20} = 0.9338^0$, $\alpha_D^{20} = -60^0$, $n_D^{20} = -1.50339^0$.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Ref. ber. 64.65. Gef. 64.61.

Die Daten des Kohlenwasserstoffes sind identisch mit jenen des Cedrens. Um die Identität nachzuweisen, verfahren wir nach dem von F. W. Semmler und F. Risse angegebenen Wege⁴⁾, d. h., wir stellten die Cedren-keto- und Cedren-dicarbonsäure dar.

Cedren-ketosäure. Cedren-dicarbonsäure.

9 g Kohlenwasserstoff wurden in der üblichen Weise in Eisessiglösung ozonisiert und verarbeitet. Bei der Destillation der sauren

¹⁾ F. W. Semmler, B. **43**, 447 [1910].

²⁾ S. weiter unten.

³⁾ F. W. Semmler, B. **36**, 1036 [1903].

⁴⁾ B. **45**, 355 [1912].

Anteile der Ozonidspaltungsprodukte erhielten wir 3.5 g Säure: $Sdp_{10} = 206-216^{\circ}$, die mit der von Semmler und Risse beschriebenen identisch ist¹⁾. Wir behandelten sie mit 12 g Ätznatron, in 156 ccm Wasser gelöst, und 14 g Brom. Beim Versetzen der in Alkali gelösten Ketosäure mit der alkalischen Bromlösung fand sofort Bromoform-Abscheidung statt. Die Verarbeitung wurde in der gewohnten Weise vorgenommen und lieferte nach dem Abdampfen des Äthers ein Öl, das beim Durchleiten von Wasserdampf sofort prächtig erstarrte. Die Krystalle wurden in wäßrigem Alkohol gelöst, der Alkohol verdampft. Beim Erkalten schied sich die Dicarbonsäure in schönen, voluminösen Nadeln aus, die bei 181° schmolzen, sich also als vollkommen identisch mit der aus natürlichem Cedren gewonnenen Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ erwies. Ausbeute 2.5 g.

Um ein flüssiges Derivat zu erhalten, an dem wir die Drehung messen konnten, stellten wir über das rein weiße, körnige Silbersalz mittels Jodmethyl den Dimethylester der Säure dar:

$$Sdp_9 = 171-172^{\circ}, d_{20} = 1.075, n_D^{20} = 1.4814, \alpha_D^{20} = -33^{\circ}.$$

Die Daten, besonders auch das Drehungsvermögen, sind vollkommen identisch mit dem von Semmler und Risse aus natürlichem Cedren gewonnenen Ester.

Aus diesem Versuch geht mit Sicherheit die vollkommene chemische Identität des auf angegebene Weise aus Pseudocedrol gewonnenen künstlichen Cedrens mit dem natürlichen Cedren hervor.

Fast scheint es so, als ob auch das natürliche Cedren aus dem Pseudocedrol entsteht, weil die Polarisierung des auf diese Weise gewonnenen künstlichen Cedrens mit jener des natürlichen Cedrens fast zusammenfällt. Verschieden von allen diesen Cedrenen ist, wie Semmler und Spornitz²⁾ nachgewiesen haben, das aus festem Cedrol gewonnene künstliche Cedren; es stellt ein physikalisches Isomeres dar. Da nun alle diese Cedrene dieselbe Ketosäure und Dicarbonsäure von gleicher Polarisierung liefern, so müssen in dem Kohlenstoffskelett der Cedrene ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sein, welche die verschiedene Drehung hervorrufen. Bei der Aufspaltung des einen Ringes, welcher die Doppelbindung im Cedren enthält, verschwindet der Unterschied in der Drehung; wahrscheinlich stellt sich nunmehr die stabilste Konfiguration ein.

Was nun den Zusammenhang zwischen dem flüssigen Pseudocedrol und dem festen Cedrol anbelangt, so müssen beide Alkohole zweifellos chemisch identisch sein, da ja beide dasselbe chemisch identische

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Nicht veröffentlicht.

Cedren liefern und beide tertiäre Alkohole sind. Jede andere Möglichkeit ist ausgeschlossen. Beide Alkohole sind demnach physikalisch isomer. Es ist nun möglich, daß die physikalische Isomerie durch das Kohlenstoffatom bedingt wird, das die Hydroxyl- und die Methylgruppe trägt. Wäre dieses aber der Fall, dann müßte a priori aus dem festen Cedrol und aus dem Pseudocedrol ein in gleicher Höhe polarisierendes Cedren entstehen, was aber nicht der Fall ist; also muß die physikalische Isomerie auf der Anwesenheit eines anderen C-Atoms im Skelett dieser Alkohole beruhen.

Gewissermaßen ersetzt das Pseudocedrol in den Cedernholzölen das feste Cedrol. Bei der Entstehung dieser Alkohole in der Pflanze müssen geringe Unterschiede in den äußeren Verhältnissen auf die Schaffung dieser oder jener Konfiguration einen Einfluß ausüben.

Zusammenfassung:

I. Im Cedernholz findet sich außer dem festen Cedrol, $C_{15}H_{26}O$, und außer dem primären Alkohol Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$, noch ein dritter Alkohol, das Pseudocedrol, $C_{15}H_{26}O$, vor.

II. Cedrol und Pseudocedrol sind chemisch identisch und physikalisch isomer.

II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole.

Nach den Forschungen von Gandurin¹⁾ soll Guajol ein tertiärer Alkohol sein. Da uns das Guajol und seine Abkömmlinge mit anderen Sesquiterpenalkoholen und deren Derivaten teilweise große Ähnlichkeit zu zeigen schienen, versuchten wir, durch Oxydation einen weiteren Einblick in das Molekül dieses Alkohols zu gewinnen. Wir wollen in Kürze über einige dieser noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen berichten.

Zur Beantwortung der Frage, wieviel Ringsysteme und Doppelbindungen im Guajol vorhanden sind, berechneten wir aus der Dichte und dem Brechungsexponenten die Molekularrefraktion des Alkohols. Wir benutzten zur Bestimmung des Brechungsexponenten einen Pulfrich-Apparat, dessen Prisma durch Wasser auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden kann, und rechneten sowohl den Brechungsexponenten als auch die Dichte auf eine Temperatur von 20° um. Im Anschluß an diese Bestimmung nahmen wir auch solche an einigen anderen festen Sesquiterpenalkoholen vor und stellen die gewonnenen Werte in einer Tabelle zusammen.

¹⁾ B. 41, 4359 [1908].

Sesquiterpen- alkohol		d_4^{20}		$[n]_D^{20}$	Mol.-Ref. gef. $C_{15}H_{26}O$	Mol.-Ref. ber.	System
Guajol	$d_{20}^{100} = 0.9074$	0.9714	$n_D^{100} = 1.4716$	1.5100	68.35	68.07	bi- cyclisch
Edumcampher . .	$d_{20}^{100} = 0.9094$	0.9814	$n_D^{110} = 1.4667$	1.5072	67.35	68.07	
Edesmöl	$d_{20}^{81} = 0.9209$	0.9884	$[n_D^{80}] = 1.4830$	1.5164	67.99	68.07	tri- cyclisch
Edestes Cedrol . .	$d_{20}^{90} = 0.9496$	1.0056	$n_D^{90} = 1.4824$	1.5139	66.46	66.36	
Edatschulialkohol .	$d_{20}^{65} = 0.9924$	1.0284	$n_D^{65} = 1.5029$	1.5245	66.19	66.36	
Edaryophyllenhydrat	$d_{20}^{100} = 0.9376$	1.0016	$n_D^{100} = 1.4755$	1.5155	66.90	66.36	

Guajol ist also ein bicyclischer Alkohol mit einer Doppelbindung.

Glycerin des Guajols, $C_{15}H_{28}O_3$.

10 g Guajol (Schimmel & Co.) vom Sdp₉ = 147—149° und Schmp. 91° wurden in wäßrigem Aceton gelöst und unter Schütteln 15 g Kaliumpermanganat zugefügt. Es fand ziemlich rasche Entfärbung statt. Nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf wurde die wäßrige Lösung von Braunstein filtriert, dieser mehrmals mit Alkohol gewaschen und derselbe mit der wäßrigen Lösung vereint. Die Lösung wurde unter Aussalzen mit Ammoniumsulfat ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen und abdestilliert und der Rückstand mit wenig heißem Alkohol behandelt. Beim Abkühlen krystallisierten farblose glänzende Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 210—211° schmelzen.

0.1103 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.1071 g H₂O.

$C_{15}H_{28}O_3$. Ber. C 70.32, H 10.93.

Gef. » 70.64, » 10.87.

Es liegt demnach das primär entstehende Oxydationsprodukt des Guajols mit Permanganat vor. Es dürfte dies das erste Glycerin der Sesquiterpenreihe sein und sich vorzüglich zur Charakterisierung des Guajols eignen.

Ozonisierungs-Versuche mit Guajol.

Mehrere Portionen zu je 20 g Guajol wurden in Eisessiglösung ozonisiert, das Ozonid wie gewöhnlich zersetzt und verarbeitet. Aus 40 g Guajol resultierten 24 g indifferente und 2 g saure Produkte.

A. Indifferente Spaltungsprodukte. Die indifferenten Produkte wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Sdp₇ = 140—170° 13 g. 2. Sdp₇ = 170—210° 11 g.

Durch systematisches mehrmaliges Fraktionieren erhielten wir schließlich zwei Hauptfraktionen von folgenden Eigenschaften:

I. $\text{Sdp}_7 = 138-144^\circ$, 7 g, $d_{20} = 0.9972$, $\alpha_D^{20} = +96^\circ$, $n_D = 1.5276$.

II. $\text{Sdp}_7 = 204-212^\circ$, 5 g, $d_{20} = 1.0704$, $n_D = 1.5052$.

Die erste Fraktion stellt eine hellgelbe, schwach cedernartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Dieser Körper erwies sich als außerordentlich indifferent; er gibt kein Semicarbazon und läßt sich über Natrium unzersetzt destillieren.

0.1489 g Sbst.: 0.4504 g CO_2 , 0.1312 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 82.35, H 9.80, Mol.-Ref. 62.81.

Gef. » 82.50, » 9.86, » 62.35.

Eigentümlicherweise scheint in diesem Oxydationsprodukt des Guajols ein Oxyd vorzuliegen. Wir wollen uns einstweilen über die Natur dieses interessanten Spaltungsproduktes noch nicht aussprechen, seine Aufklärung soll einer eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die zweite Fraktion stimmt auf einen Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Sie ist ein grünliches, zähflüssiges Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (Ketolacton). Mol.-Ref. Ber. 69.10. Gef. 69.90.

Das Öl löst sich bei längerem Schütteln in verdünnter Kalilauge. Die alkalische Lösung wurde nach dem Filtrieren angesäuert und das ausgeschiedene Öl destilliert.

$\text{Sdp}_8 = 200-208^\circ$, $d_{20} = 1.067$, $n_D^{20} = 1.5005$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Mol.-Ref. Ber. 69.10. Gef. 69.56.

Demnach scheint ein Keto-lacton vorzuliegen.

Neuer Sesquiterpenalkohol aus dem Nachlauf von Nelkenstielöl.

Der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co. verdanken wir hochsiedende Anteile des Nelkenstielöls, in welchen wir einen Sesquiterpenalkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ ermittelten.

Die uns übermittelte Fraktion zeigte folgende Daten:

$\text{Sdp}_9 = 143-155^\circ$, $\alpha_D = -21^\circ$, $d_{20} = 0.966$, $n_D^{20} = 1.5010$.

Wir fraktionierten 2 Fraktionen:

0.1099 g Sbst.: 0.3265 g CO_2 , 0.1122 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 81.90, H 10.90.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.02, » 11.42.

I. $\text{Sdp}_9 = 136-138^\circ$ (nur geringe Mengen), $d_{20} = 0.9623$, $\alpha_D^{20} = -29^\circ$.

II. $\text{Sdp}_8 = 138-148^\circ$, $d_{20} = 0.9681$, $\alpha_D = -17^\circ$, $n_D = 1.5010$.

0.1300 g Sbst.: 0.1338 g H_2O , 0.3873 g CO_2 .

C 81.25, H 11.46.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Mol.-Ref. Ber. 68.07. Gef. 68.18.

Nach diesen physikalischen Daten liegt ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol mit einer doppelten Bindung vor, wonach also die Möglichkeit der Zugehörigkeit dieses Alkohols zu einem Caryophyllen nicht von der Hand zu weisen ist. Aus diesem Grunde versuchten wir die Überführung des Alkohols über das Chlorid in den Kohlenwasserstoff.

Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$. Das Chlorid wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den in Petroläther gelösten Alkohol gewonnen. Es zeigt folgende Eigenschaften: $Sd_{p_{12}} = 147-155^\circ$, $d_{20} = 0.990$.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$. Wir ließen auf das beschriebene Chlorid in der von uns mitgeteilten Weise¹⁾ alkoholische Kalilauge bei $50-60^\circ$ mehrere Tage lang einwirken und isolierten das Reaktionsprodukt.

Der über Kalium mehrmals destillierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften: $Sd_{p_{10}} = 123-126^\circ$, $d_{20} = 0.9273$, $\alpha_D^{20} = -23^\circ$, $n_D^{20} = 1.5024$. Aus 10 g erhielten wir 2 g des Kohlenwasserstoffes, der ein leicht bewegliches, höchst angenehm riechendes Öl vorstellt.

Notiz über Tetrahydro-caryophyllen.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob im natürlichen Caryophyllen dasselbe Kohlenstoffgerüst vorliegt wie im durch Salzsäureabspaltung aus dem Caryophyllen-dihydrochlorid entstandenen »regenerierten Caryophyllen«²⁾, führten wir die Reduktion beider Kohlenwasserstoffe nach der Methode von R. Willstätter und E. W. Mayer mittels Platin und Wasserstoff aus. Wir erhielten aus den beiden Caryophyllenen identische Produkte, was ja auch nach den Resultaten der Salzsäureanlagerung an beide Körper zu erwarten war.

7.5 g Caryophyllen (Schimmel & Co.), in absolutem Äther gelöst, wurden mit 0.9 g Platinmohr einige Tage in der bekannten Weise³⁾ unter Wasserstoffdurchleiten bei kleinem Überdruck und Schütteln behandelt. Es wurde bis auf vollkommene Brombeständigkeit gearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers ging das Öl unter 12 mm Druck scharf zwischen $122-123^\circ$ über (Thermometer im Dampf). Es zeigte folgende Daten:

$$d_{20} = 0.8712, n_D = 1.4700, \alpha_D^{20} = +3^\circ.$$

$C_{15}H_{28}$. Mol.-Ref. Ber. 66.86. Gef. 66.62.

0.1220 g Subst.: 0.3856 g CO_2 , 0.1492 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.54, H 13.46.

$C_{15}H_{26}$. » » 87.38, » 12.62.

Gef. » 86.20, » 13.67.

¹⁾ B. 43, 3492 [1910].

²⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3451 [1910].

³⁾ loc. cit.

Das Tetrahydro-caryophyllen stellt ein farbloses, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl dar, das gegen Brom und Permanganat beständig ist. Regeneriertes Caryophyllen liefert ein Produkt, das in Dichte, Drehung und Brechung vollkommen identisch war mit dem beschriebenen Reduktionsprodukt.

Breslau, Technische Hochschule, im April 1912.

178. K. A. Hofmann und E. Biesalski: Beiträge zur Kenntnis der Amido-sulfonsäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Die Amido-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_3\text{H}$, läßt sich bekanntlich¹⁾ aus Nitrit und Bisulfit oder aus Hydroxylamin-Chlorhydrat und schwefeliger Säure leicht in größeren Mengen und in völlig reinem Zustande darstellen. Es sind deshalb auch schon mehrfach Versuche unternommen worden, um diese Säure für die präparative Chemie nutzbar zu machen. So hat C. Paal²⁾ durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit primären aromatischen Aminen die Ammoniumsalze aromatischer Sulfaminsäuren erhalten, z. B. aus Anilin das phenyl-sulfaminsaure Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{SO}_3.\text{NH}_4$ oder aus Phenylhydrazin das phenylhydrazido-sulfonsaure Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}.\text{SO}_3.\text{NH}_4$. Nach F. Krafft und E. Bourgeois³⁾ liefert die Amidosulfonsäure beim Kochen mit Alkoholen die Ammoniumsalze der zugehörigen Alkylschwefelsäuren, z. B. methylschwefelsaures Ammonium, äthylschwefelsaures Ammonium, isobutylschwefelsaures Ammonium, nach der Gleichung $\text{R}.\text{OH} + \text{H}_2\text{N}.\text{SO}_3\text{H} = \text{RO}.\text{SO}_3.\text{NH}_4$.

Wir fanden zunächst, daß die Amidosulfonsäure sich sehr gut zur Urtiterstellung¹⁾ in der Maßanalyse eignet. Sie krystallisiert aus nicht zu konzentrierten Lösungen von Hydroxylamin-Chlorhydrat nach dem Sättigen mit Schwefeldioxyd vollkommen rein und wasserfrei aus, ist nicht hygroskopisch und kann deshalb scharf abgewogen werden.

Als $\frac{1}{10}$ -n. Säure, entsprechend 9.7 g im Liter, läßt sie sich mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge sowohl gegen Phenolphthalein als auch gegen Methylorange glatt aus-

¹⁾ Raschig, A. **241**, 161; Divers und Haga, Chem. N. **74**, 277.

²⁾ B. **27**, 1241 [1894]. ³⁾ B. **25**, 472 [1892].

⁴⁾ Nach Sakurai, Chem. N. **74**, 277 ist die Amidosulfonsäure eine weit stärkere Säure als die schwefelige Säure.

titrieren. Auch mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak gibt sie gegen Rosolsäure die richtigen Säurewerte, desgleichen mit $\frac{1}{100}$ -n. Barytwasser gegen Phenolphthalein.

Selbst bei großer Verdünnung, als $\frac{1}{100}$ -n. Lösung, neutralisiert die Amidosulfonsäure $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge scharf gegen Phenolphthalein und gegen Methylorange. Bei dem Verdünnungsgrade, wie ihn die Pettenkofer'sche Kohlensäuretitration in Luft erfordert, ist die Amidosulfonsäure statt der Oxalsäure gleichfalls noch brauchbar.

Gegen diese Verwendung der Amidosulfonsäure als direkt abwägbare Ur-titersäure scheint nun ihre Hydrolysierbarkeit in wäßriger Lösung zu sprechen. Denn nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen geht die $\frac{1}{10}$ -n. Amidosulfonsäure zu 38.5 % in primäres Ammoniumsulfat über, nach 6-stündigem Kochen zu 72.5 % und nach 11-stündigem Kochen zu 88 %. Bei 40° verläuft die Hydrolyse so langsam, daß erst nach 3 Tagen mit Chlorbarium eine leichte Trübung entsteht. Bei 15° ist innerhalb einer Woche keine Veränderung zu beobachten.

Es ist demnach die Amidosulfonsäure in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur genügend haltbar; zudem hat ihre Hydrolyse auf die meisten Titrationen keinen Einfluß. Denn das nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{N}.\text{O}.\text{SO}_3\text{H}$ entstehende primäre Ammoniumsulfat wirkt so wie die Amidosulfonsäure selbst als einbasische Säure. Nur darf man eine solche Lösung des Ammoniaks wegen nicht mehr gegen Phenolphthalein titrieren, sondern muß Methylorange, Cochenille, Rosolsäure oder Lackmus verwenden.

Tatsächlich fanden wir, daß eine $\frac{1}{10}$ -n. Amidosulfonsäure nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen und Erkalten beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge gegen Rosolsäure bei +18° ihren Wirkungswert nicht verändert hatte. Auch für die Ammoniakbestimmung aus Salpeter nach Reduktion mit Devardascher Legierung empfiehlt es sich, eine Sulfaninsäurelösung von bekanntem Gehalt vorzulegen:

Angew. KNO_3 0.2680 g, gef. NH_3 0.0442 g, ber. NH_3 0.0451 g.

» » 0.1661 g, » » 0.0298 g, » » 0.0280 g.

Vielseitiger Verwertung fähig ist die Eigenschaft der Amidosulfonsäure, bei erhöhter Temperatur unter Wasseraufnahme in primäres Ammoniumsulfat überzugehen.

Wir fanden, daß sich auf diese Reaktion eine sehr einfache und saubere Darstellungsmethode von Arylschwefelsäuren und Phenolsulfosäuren gründen läßt, die vor den gebräuchlichen Verfahren mittels Pyrosulfat bezw. Schwefelsäure zu sulfonieren, den Vorteil bietet, daß man in kürzester Zeit die gut krystallisierenden Ammoniumsalze erhält, wobei das oft recht umständliche Trennen des Produktes von dem überschüssigen Sulfonierungsmittel wegfällt.

Erhitzt man 10 g Amidosulfonsäure mit 10 g Phenol (was gleichmolekularen Mengen entspricht) auf 150—160°, so erstarrt die

Schmelze alsbald zu den Krystallen von phenol-*p*-sulfonsaurem Ammonium. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man 9 g von dem völlig reinen Salz, das in farblosen, langgestreckten, viereckigen Prismen mit paralleler Auslöschung krystallisiert.

0.1653 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.2300 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 11 ccm N (25°, 759 mm). — 0.3725 g Sbst. (nach Soda-Salpeter-Schmelze): 0.4538 g BaSO₄.

HO.C₆H₄.SO₃.NH₄. Ber. C 37.69, H 4.71, N 7.33, S 16.75.

Gef. » 37.91, » 4.66, » 7.38, » 16.74.

Zum Unterschied von phenylschwefelsaurem Ammonium gibt unser Salz beim Kochen mit angesäuerter Chlorbariumlösung kein Bariumsulfat. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Beim Erhitzen mit Braunstein-Schwefelsäure wird Chinon gebildet. Nach dem Schmelzen mit Ätzkali entstand kein Resorcin. Das auf bekannte Weise dargestellte Ammoniumsalz der Phenol-*p*-sulfonsäure zeigte dieselben Formen und Reaktionen wie unser aus Amidosulfonsäure und Phenol erhaltenes Präparat.

Erhitzt man Phenol (15 g) mit Amidosulfonsäure (10 g) 24 Stunden lang auf dem Wasserbad, so entsteht das Ammoniumsalz der Phenylschwefelsäure. Zur Reinigung wird das unverbrauchte Phenol mit Äther entfernt und der Rückstand aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisiert.

0.3535 g Sbst. (vakuumtrocken) nach Soda-Salpeter-Schmelze: 0.4443 g BaSO₄ = 17.17 % S.

C₆H₅.O.SO₃.NH₄. Ber. S 16.75.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt, gibt mit Chlorbarium und Salzsäure zunächst keine Trübung, aber beim Erhitzen wird allmählich fast die theoretische Menge Bariumsulfat gefällt. Das Ammoniak entweicht ohne weiteres nach Zusatz von Kalilauge.

Die Bildung von phenylschwefelsaurem Ammonium bei Wasserbadtemperatur könnte zu der Ansicht verleiten, als sei dieses Salz die notwendige Zwischenstufe bei der Darstellung von phenolsulfonsaurem Ammonium aus Phenol und Amidosulfonsäure bei 150—160°.

Dem steht aber entgegen, daß auch Anisol von der Amidosulfonsäure sulfoniert wird.

11 g Anisol werden mit 10 g Amidosulfonsäure 6 Stunden lang auf 140—150° erhitzt, alsdann mit Äther das unverbrauchte Anisol gewaschen und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die in guter Ausbeute erhaltenen, farblosen, dicken Krystallplatten entsprechen nach der Analyse und dem Verhalten dem anisol-*p*-sulfonsaurem Ammonium. Wahrscheinlich entsteht daneben auch das

Salz der *o*-Säure. Der Schwefelgehalt wurde zu 15.95 % gefunden, während die Formel $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$ 15.66 % Schwefel erfordert. Kochen mit Chlorbarium und Salzsäure liefert keine Fällung. Das Ammoniak ist nur salzartig gebunden. Eisenchlorid bewirkt nur schwache Rötung.

Von den Homologen des Phenols werden *o*-, *m*- und *p*-Kresol sowie die Xylenole-1.2.4 und -1.3.4 sulfoniert, wenn man sie mit Amidosulfosäure auf 150° erhitzt.

Aus molekularen Mengen von β -Naphthol und Amidosulfosäure erhielten wir nach sechsstündigem Erhitzen auf 160° das Ammoniumsalz der 2-Naphthol-6-sulfosäure, also der Schaefferschen Säure: dünne, farblose Platten oder lange, flache Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben. Die vakuumtrockne Substanz besaß einen Schwefelgehalt von 13.44 %.



Zur Identifizierung mit dem Ammoniumsalz der 2-Naphthol-6-sulfosäure diene die Färbung mit Eisenchlorid, die zunächst blau erscheint und erst bei überschüssigem Eisenchlorid grün wird, ferner die Überführung in das Bariumsalz der 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure.

Bei diesen Reaktionen ist die Amidosulfosäure der Schwefelsäure insofern überlegen, als kein Wasser austritt, weil dieses im Molekül zur Hydrolyse der Amidogruppe und Bildung des Ammoniumsalzes verbraucht wird. Deswegen verläuft die Sulfonierung vollständig, ohne daß wasserentziehende Mittel bzw. ein Überschuß der Säure erforderlich wären. Dies vereinfacht natürlich den Verlauf der Reaktion, sowie die Gewinnung reiner Salze ganz wesentlich.

Sehr augenfällig läßt sich die intramolekulare Wasserverschiebung an der Amidosulfosäure beobachten, wenn man diese trocken (zu ungefähr gleichen Teilen) mit der Carbinolbase aus Malachitgrün verreibt. Es tritt sofort die tiefgrüne Farbe mit dem kupferroten Reflex auf. Schon beim Auflegen eines Krystalles der Säure auf die Base entsteht das grüne Farbsalz, während gleichstarke Säuren, wie z. B. Oxalsäure oder primäres Ammoniumsulfat, bekanntlich farblose Salze der Carbinolbase bilden, die erst beim Erwärmen unter Wasserabspaltung die Farbsalze liefern.

Im Gegensatz zu diesem Vorgang beruht die Bildung von gefärbten Säureverbindungen des Phenolphthaleins darauf, daß durch die Säure das Phenolphthalein unter Wasseraufnahme zur Carbonsäure aufgespalten wird, in der sich dann die Hydroxylgruppe des Carbinols mit der Säure zum Aquosalz verbindet. Besonders charakteristisch

ist das von K. A. Hofmann¹⁾ dargestellte tief carmoisinrote, schön krystallisierte Perchlorat, $C_{20}H_{13}O_4 \cdot ClO_4 + H_2O$. Die Amidosulfonsäure aber bildet gemäß dem vorhin Gesagten das Gegenstück zu diesen wasserzuführenden Säuren, indem sie trotz ihrer sehr starken Säurenatur das Phenolphthalein nicht färbt.

Noch an einem ganz anderen Beispiel kann man die von der Amidosulfonsäure bewirkte intramolekulare Wasserverschiebung zeigen, nämlich an dem von Sabanejeff²⁾ dargestellten Hydroxylamin-amidosulfonat, $NH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3OH$. Dieses Salz kann in größeren Mengen schon bei 95°, in kleinen bei 110° zur lebhaften Verpuffung gebracht werden, während Hydroxylaminsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat bei 150° noch nicht zerfallen und auch bei hohen Temperaturen nicht verpuffen.

Die Amidosulfonsäure wirkt also schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzend auf das Hydroxylamin und zwar so, daß sie diesem Wasser entzieht und dadurch selbst zum primären Ammoniumsulfat wird. Dieses bleibt in berechneter Menge zurück, wenn die Zersetzung zum Zweck der Temperaturmäßigung unter Pseudocumol bei 120° vorgenommen wird. Dabei entweichen 4.9 % Stickstoff neben geringen Mengen Stickoxyd und Stickoxydul. Hydrazin oder Wasserstoff treten nicht auf, wohl aber Ammoniak.

Das Entwässerungsprodukt des Hydroxylamins, nämlich die Gruppe NH , zerfällt also in der sauren Reaktionsmasse größtenteils in Stickstoff und Ammoniak.

Erfolgt die Verpuffung nicht unter einer temperatúrausgleichenden Flüssigkeit, sondern in einer Kohlensäureatmosphäre, so entweichen 6.2 % Stickstoff, 0.8 % Stickoxyd und 2.4 % Stickoxydul.

179. H. Rupe und W. Kerkovins: Die Menthylester der α -Phenyl-hydrozimtsäure.

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Busolt³⁾ aufgestellten Tabelle der Menthylester der alkylierten und phenylierten Zimt- und Hydrozimtsäuren befanden sich zwei Ester, deren Drehung weit über das theoretisch zulässige Maß hinausging, nämlich der Menthylester der β -Methyl-hydrozimtsäure und der α -Phenyl-hydrozimtsäure. Beiden Säuren ist das gemeinsam,

¹⁾ B. **42**, 4863 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. **17**, 480.

³⁾ A. **369**, 356.

daß sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und es schien deswegen nicht unmöglich zu sein, daß die racemischen Säuren durch die Vereinigung mit dem optisch-aktiven Menthol in die aktiven Komponenten zerlegt worden seien. In der Tat konnten Rupe und Häußler¹⁾ schon vor einiger Zeit zeigen, daß die β -Methyl-hydrozimtsäure bei der Veresterung mit Menthol zwei Menthylester liefert, aus welchen bei der Verseifung die beiden optisch-aktiven Säuren erhalten wurden; damit war zum erstenmal eine Säure vollständig durch Veresterung mit einem optisch-aktiven Alkohol gespalten worden. In dem zu stark drehenden Menthylester lag, wie von vornherein angenommen werden mußte, die Vereinigung der Links-Säure mit Menthol vor.

Wir haben jetzt auch die Veresterung der zweiten der genannten Säuren mit Menthol näher untersucht.

47 g α -Phenyl-hydrozimtsäure²⁾ wurden mit 50 g Thionylchlorid zunächst vorsichtig erwärmt, dann, nach dem Nachlassen der ziemlich kräftigen Reaktion, noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Bei möglichst niedriger Temperatur wurde dann das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Es wurden 51 g Säurechlorid erhalten³⁾, das ohne weitere Reinigung zu einem Gemische von 45 g Menthol, 45 g Pyridin und 50 g Benzol hinzugefügt wurde. Schließlich kochte man noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nachdem dann überschüssiges Menthol, Pyridin und Benzol mit Wasserdampf abgetrieben worden waren, nahm man den festen Kolbenrückstand in Äther auf, schüttelte mehrmals mit Sodalösung durch und destillierte den Äther nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat ab.

Es zeigte sich jetzt, daß zwei Ester entstanden waren, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden konnten. Das rohe Gemisch der beiden Körper wurde in der doppelten oder dreifachen der zur Lösung nötigen Menge heißen Alkohols gelöst; nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge feiner, weißer Nadeln von schönem Seidenglanze aus, nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren zeigten sie den konstanten Schmelzpunkt 100—101°. Zur Gewinnung des zweiten, leichter löslichen Esters, verfährt man

¹⁾ A. 369, 324.

²⁾ Die α -Phenyl-zimtsäure wurde nach dem von Posner (J. pr. [2] 82, 437 [1910]) verbesserten Verfahren von Ogliastro (G. 27, II, 49; 31, II, 77) dargestellt, die Hydrierung zur Hydrozimtsäure wurde mit Natriumamalgam unter beständigem Rühren und Einleiten von Kohlensäure mit guter Ausbeute durchgeführt.

³⁾ Das Chlorid läßt sich ebensogut mit Phosphortrichlorid darstellen. Doch enthält dann der Menthylester immer etwas Phosphor- oder Phosphorigsäure-Ester, der sehr schwer zu entfernen ist.

so, daß man das Filtrat vom ersten Körper stehen läßt, bis einige Gramm Substanz sich ausgeschieden haben; man filtriert ab, läßt wieder stehen und wiederholt diese Operation so oft, bis das Auskrystallisierte einen konstanten Schmelzpunkt besitzt. Der Schmelzpunkt der ebenfalls in schönen, weißen Nadeln krystallisierenden Substanz ist nicht ganz scharf, 58—62°.

Dieser zweite Ester ist identisch mit dem schon von Busolt beschriebenen, er gibt zwar den Schmelzpunkt 67—68° an, wenn man indessen bei der Bestimmung sehr langsam erwärmt, so erhält man immer den richtigen, niedrigeren Schmelzpunkt. Öfters wiederholtes Umkrystallisieren ändert an diesem, sowie an der optischen Drehung nichts mehr.

Der hochschmelzende Ester dagegen ist neu.

0.1850 g Sbst.: 0.5584 g CO₂, 0.1501 g H₂O.

C₂₅H₃₂O₂. Ber. C 82.36, H 8.86.

Gef. » 82.32, » 9.07¹⁾.

Polarisationen (angeführt in Benzollösung im 1-dm-Rohr):

Ester vom Schmp.

100—101° $p = 9.75$, $d_4^{20} = 0.8914$, $\alpha_{20}^D = -1.91^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -21.97^\circ$.

58—62° $p = 10.05$, $d_4^{20} = 0.8904$, $\alpha_{20}^D = -7.54^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84.28^\circ$.

58—62° $p = 9.95$, $d_4^{20} = 0.8901$, $\alpha_{20}^D = -7.53^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84.99^\circ$.

Die zweite Polarisation des niedrig schmelzenden Esters war mit einer Substanz ausgeführt worden, die schon den richtigen Schmelzpunkt hatte und dann noch sechs Mal umkrystallisiert wurde. Merkwürdigerweise fanden wir das spezifische Gewicht der Lösung des niedrig schmelzenden Esters immer etwas kleiner als das des höher schmelzenden. Zur Bestimmung der Löslichkeit der beiden Körper ließen wir genau abgewogene Mengen Ester und Alkohol 2½ Stunden gleichzeitig auf der Maschine schütteln, das Gewicht des ungelösten Teiles sowie des aus dem Filtrate zurückgewonnenen konnte dann genau festgestellt werden. Bei Zimmertemperatur löst sich ein Gewichtsteil des Esters vom Schmp. 100—101° in 166 Tln., ein Teil des Esters vom Schmp. 58—62° in 32 Tln. Alkohol von 95 %.

Es ist uns ein Rätsel, weshalb Busolt seinerzeit den höher schmelzenden Ester nicht erhalten hat. Man kann ihn unmöglich übersehen, da er viel leichter rein zu gewinnen ist, als der andere. Busolt hat offenbar den niedrig schmelzenden Ester ganz rein und einheitlich in Händen gehabt, denn die von ihm gefundene Drehung ist um ein wenig höher als die von uns beobachtete: $[\alpha]_D = -86.04^\circ$.

¹⁾ Die Analyse wurde von Hrn E. Lenziger ausgeführt.

Bei der Verseifung dieser Ester mit 15-proz. methylalkoholischer Kalilauge wurden entweder völlig optisch-inaktive oder aber nur sehr schwach drehende Säuren erhalten. Wählte man eine verdünntere Lauge, so nahmen die Drehungen etwas zu (bei Verwendung von 10-proz. alkoholischer Kalilauge erhielten wir eine Säure von der spezifischen Drehung ca. 1°), die Ausbeuten an Säure wurden aber dementsprechend schlechter, auch nach längerem Kochen fand sich viel unveränderter Ester vor. Die stärkste Drehung wurde erhalten, als 3 g Ester vom Schmp. $100-101^{\circ}$ in alkoholischer Lösung mit 3 g Bariumhydroxyd, das in heißem Wasser gelöst war, 4 Stunden gekocht wurden. Wir erhielten hierbei 0.25 g Säure, welche eine spezifische Drehung von ca. 17° besaß. Die Drehungen der Natriumsalze der verseiften Säuren waren immer etwas kleiner als die der freien Säuren. Mit Säuren läßt sich eine Verseifung überhaupt nicht erzielen.

Da es aber für uns von prinzipieller Bedeutung war, zu zeigen, daß die beiden Menthylester der α -Phenyl-hydrozimtsäure tatsächlich den beiden optisch-aktiven Säuren entsprechen, daß also durch die Menthol-Veresterung eine sterische Spaltung auch in diesem Falle erzielt worden ist, so versuchten wir, die Säure durch Alkaloide in die optischen Antipoden zu spalten, um diese dann in die Menthylester zu verwandeln. Diese Spaltung gelang einzig mit dem neutralen Strychninsalze; mit Brucin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinin konnten keine krystallisierenden Salze gewonnen werden.

20 g der reinen Hydrosäure vom Schmp. $91-92^{\circ}$ löst man in einem Gemische von 90 ccm Alkohol (95 %) und 90 ccm Wasser unter Kochen, und trägt sodann rasch 28.6 g fein gepulvertes Strychnin unter Umschütteln in die kochende Lösung ein. Man kühlt ab und setzt noch soviel Alkohol hinzu, daß die Lösung bei Zimmertemperatur eben noch klar bleibt; durch kräftiges Reiben mit einem Glasstabe — am besten wirken natürlich Impfkristalle — wird die Krystallisation eingeleitet. Man läßt über Nacht im Eisschranke stehen, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um, was dergestalt ausgeführt wird, daß das rohe Strychninsalz durch Schütteln mit 100 ccm kaltem Alkohol in Lösung gebracht wird, worauf man filtriert und noch soviel Alkohol zugibt, daß in der Kälte zunächst keine Ausscheidung stattfindet, auf Reiben oder Animpfen erfolgt dann die Krystallisation.

Da diese Strychninsalze keinen richtigen Schmelzpunkt besitzen sie zersetzen sich allmählich unter Kohlensäure-Entwicklung schon unter 100° , so wurde bis zur konstanten optischen Drehung umkrystallisiert.

Nach der ersten Krystallisation drehten 0.5 g in genau 10 ccm Alkohol -1.25° , nach der zweiten -1.58° , nach der dritten -1.59° . Man konnte also annehmen, das Salz sei einheitlich; als es aber durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zerlegt wurde, erhielten wir eine Säure von der schwachen Linksdrehung $[\alpha]_D^{20} = -6.91^{\circ}$.

Aus den weiteren Fraktionen der Strychninsalze konnten etwas stärker rechtsdrehende Säuren gewonnen werden; man erhielt aber den Eindruck, daß

die Spaltung eine unvollkommene und nicht geglückt sei: die Drehung der Linkssäure war zweifellos eine viel zu geringe.

Eine genauere Untersuchung zeigte, daß das zuerst ausgeschiedene Strychninsalz der Linkssäure noch sehr viel Rechts-Salz enthält, auch wenn die optische Drehung anscheinend schon konstant ist.

Deshalb krystallisierten wir das erste Salz so lange um, bis die Säure aus der Mutterlauge eine starke, konstante Drehung aufwies. Die Krystallisations-Mutterlaugen wurden im Vakuum auf dem Wasserbade eingedunstet, bis die Lösung sich stark trübte; schied sich dann beim Erkalten das Salz harzig aus, so wurde es in Alkohol gelöst; beim allmählichen Verdunsten des letzteren kam das Salz krystallinisch heraus. Es wurde abgesogen, getrocknet und nun, da wir den Einfluß der Natronlauge auf das Drehungsvermögen, wohl mit Grund, fürchteten, mit Magnesiumoxyd innig zerrieben und mit Wasser auf der Maschine einige Stunden geschüttelt. Die Säure ging dabei vollständig in das Magnesiumsalz über. Man filtrierte vom Strychnin ab, säuerte das Filtrat mit Salzsäure an, extrahierte die Phenyl-hydrozimsäure mit Äther und schüttelte den Äther mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, um die letzten Reste Strychnin sicher zu entfernen. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Säure wurde nach dem Trocknen untersucht; genau 0.8 g lösten wir in 12.8 g Benzol und polarisierten. Aus der Mutterlauge von der dritten Krystallisation erhielten wir so eine Säure von der Drehung $\alpha_D = +1.05^\circ$; erst nach der fünften Krystallisation drehte die Mutterlaugen-Säure links: $\alpha_D = -1.12^\circ$, und nach der siebenten Krystallisation betrug die Drehung $\alpha_D = -3.66^\circ$. Da bei einem Vorversuche in kleinerem Maßstabe diese Drehung nicht mehr zugenommen hatte, so hielten wir das Salz nunmehr für einheitlich, obgleich das offenbar nicht ganz richtig war, indem die daraus erhaltene Säure noch nicht die maximale Drehung besaß.

0.1711 g Subst.: 7.7 ccm N (15° , 738.5 mm).

$C_{36}H_{36}O_3N_2$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.09.

Die Darstellung der Säure aus dem Strychninsalze geschah, wie oben beschrieben; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete sie feine, weiße Nadeln. Der Schmelzpunkt war nicht ganz scharf; das Schmelzen beginnt bei 83° , klar geschmolzen bei 89° (die racemische Säure schmilzt bei $91-92^\circ$). Polarisation in Benzollösung im 1-dm-Rohr:

$$p = 9.93, d_4^{20} = 0.8996, \alpha_D^{20} = -7.60^\circ, [\alpha]_D^{20} = -85.08^\circ.$$

Zur Gewinnung der Rechts-Säure gingen wir von einer sechsten und letzten Ausscheidung des Strychninsalzes aus, wie sie bei der Spaltung einer größeren Menge Säure erhalten worden war. Eine vorläufige Untersuchung der aus dem Salze abgesonderten, nicht umkrystallisierten Säure ergab eine spezifische Drehung von ca. $+35^\circ$. Die Säure wurde zum Umkrystallisieren in kochendem Wasser suspendiert mit soviel Alkohol versetzt, daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur die Lösung eben noch klar blieb; nach dem Stehen über

Nacht wurde vom Ausrystallisierten abfiltriert. Aus dem Filtrate schied sich beim freiwilligen Verdunsten eine Säure ab, deren Drehung sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte; sie zeigte den gleichen unscharfen Schmelzpunkt, wie die Links-Säure (83—89°). Die Polarisation ergab:

$$p = 10.01, d_4^{20} = 0.8997, \alpha_D^{20} = + 8.47^\circ, [\alpha]_D^{20} = + 94.04^\circ.$$

Nun verwandelten wir die beiden aktiven Säuren in die Menthylester (Darstellung der Säurechloride mit Thionylchlorid). Der aus der linksdrehenden Säure entstandene Ester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 58—62°, also genau den Schmelzpunkt des früher direkt erhaltenen (Ester von Busolt); auch der Mischschmelzpunkt mit diesem war derselbe. Die Polarisation in Benzol ergab:

$$p = 10.02, d_4^{20} = 0.8997, \alpha_D^{20} = -7.95^\circ, [\alpha]_D^{20} = - 89.06^\circ.$$

Die Drehung ist also noch etwas höher, als die von Busolt gefundene (— 86.04°), während wir selbst als höchste Drehung $[\alpha]_D = - 84.99^\circ$ erhalten hatten. Es ist wohl möglich, daß die direkt aus der racemischen Säure dargestellten Ester der Links-Säure hartnäckig etwas Rechts-Ester enthielten, der auch durch häufiges Umkrystallisieren nicht ganz entfernt werden konnte; die Zahl $[\alpha]_D^{20} = - 89.06^\circ$ dürfte deshalb als die maximale Drehung des Menthylesters der Links- α -Phenyl-hydrozimtsäure betrachtet werden.

Aus der rechtsdrehenden Säure erhielten wir sogleich den schön krystallisierenden Menthylester vom richtigen Schmelzpunkt 100—101°; auch der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem direkt aus der racemischen Säure dargestellten Präparate war der nämliche. Polarisation in Benzol:

$$p = 9.97, d_4^{20} = 0.8914, \alpha_D^{20} = -1.95^\circ, [\alpha]_D^{20} = -21.97^\circ.$$

Die optischen Drehungen des direkt aus der inaktiven Säure dargestellten Menthylesters und des aus der Rechts-Säure erhaltenen stimmen also vollkommen überein.

Die kleine Untersuchung zeigt also, daß die beiden durch Veresterung der α -Phenyl-hydrozimtsäure gebildeten Menthylester tatsächlich den optisch-aktiven Antipoden dieser Säure entsprechen, so daß hier ein neuer Fall einer vollständigen sterischen Spaltung einer inaktiven Säure mittels Menthol-Veresterung vorliegt. Wir haben es hier ferner mit einer äußerst rasch verlaufenden Racemisierung zu tun, indem die beiden optisch-aktiven α -Phenyl-hydrozimtsäuren durch alkoholisches Kali nach kurzer Zeit schon vollständig inaktiviert werden.

Basel, Universitätslaboratorium.

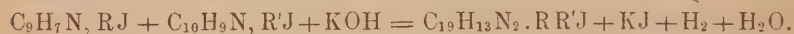
180. Adolf Kaufmann und Ernst Vonderwahl: Konstitution, Synthese und Abbau der Cyanine.
(II. Mitteilung über Chinolin-Farbstoffe)¹⁾.

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Die Cyanine wurden von C. G. Williams²⁾ entdeckt und bereits von A. W. Hofmann³⁾, sowie Nadler und Merz⁴⁾ einer eingehenden Untersuchung gewürdigt.

Die Farbstoffe entstehen, wenn man ein Gemisch der Jodalkyl-Verbindungen von Chinolin und Lepidin mit Alkali behandelt. Isomere Isocyanine erhielten Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ und gleichzeitig Spalteholz⁶⁾, indem sie das Lepidin durch Chinaldin ersetzten.

Nach Feststellung der Bruttoformel haben Hoogewerff und van Dorp den Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Cyanine enthalten demnach zwei Chinolinkerne. Sie entstehen in Form ihrer Jodide als einsäurige Salze starker zweisäuriger Basen. Das Jod läßt sich gegen andere Säureradikale austauschen. Die mono-aciden Salze krystallisieren gut und sind intensiv gefärbt. Charakteristisch für die meisten dieser Farbstoffe ist der Krystallwasser- oder Alkohol-Gehalt. Die blauen resp. rotvioletten Salzlösungen werden selbst durch schwache Säuren momentan entfärbt. Bei geeigneter Konzentration krystallisieren aus den entfärbten Lösungen die neutralen di-aciden Salze. Diese sind hellgelb und zerfallen außerordentlich leicht in Farbstoff und Säure. Ist kein Säureüberschuß vorhanden, so genügt ein Erhitzen der Substanz oder der Lösung gegen 100° oder auch die Capillarkraft der Seide oder des Filtrierpapiers.

Die einsäurigen Farbsalze dagegen sind sehr beständig. Sie besitzen den Charakter stark basischer, quartärer Chinoliniumsalze. Ihre wäßrige Lösung schmeckt schwach bitter; durch Alkali, wenigstens in der Kälte, wird sie nicht angegriffen. Dagegen vermag feuchtes Silberoxyd, den Säurerest unter Bildung einer leicht verharzenden Farbbase zu eliminieren.

¹⁾ B. 44, 960 [1911]. ²⁾ J. 1856, 532, ibid. 1860, 735.

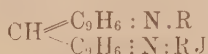
³⁾ J. 1862, 351. ⁴⁾ J. pr. [1] 100, 129.

⁵⁾ R. 2, 28 [1883], ibid. 3. 317 [1884]. ⁶⁾ B. 16, 1847 [1883].

E. Vongerichten und C. Höfchen¹⁾ haben ferner die Anwesenheit eines tertiären Stickstoffs im Molekül durch Anlagerung von Jodäthyl nachgewiesen.

Frühzeitig drängte sich die Erkenntnis auf, daß die reaktionsfähige Methylgruppe des Lepidins resp. Chinaldins an der Reaktion teilnimmt und den Brückenkohlenstoff zwischen den beiden Chinolinkernen hergibt. So hat zuerst H. Decker²⁾ die Cyanine als ein Produkt der Wechselwirkung zwischen 1 Molekül 2-Chinolon und 1 Molekül Lepidin- resp. Chinaldin-halogenalkylat dargestellt. E. Vongerichten und C. Höfchen³⁾ haben dann gezeigt, daß die Methylgruppe in 2- resp. 4-Stellung bei der Reaktion hervorragenden Anteil hat. Bei Anwendung von Benzyliden-chinaldin oder 2-Isopropylchinolin an Stelle des Chinaldins trat keine Isocyanin-Bildung ein. Schließlich haben A. Kaufmann und P. Strübin⁴⁾ gefunden, daß die aus den quartären Salzen des Chinolins allein entstehenden Apocyanine zu einer anderen Farbstoffklasse gehören. Die intakte Methylgruppe des Chinaldins ist also zur Isocyaninbildung unbedingt notwendig.

Gestützt auf alle diese Resultate läßt sich für das Farbstoffmolekül der folgende Ausdruck aufstellen:



Während die Verkettungsstelle des Brückenkohlenstoffs mit dem einen Chinolinkern in den Isocyaninen in 2-, in den Cyaninen in 4-Stellung naturgemäß festgelegt ist, konnte man sich bis anhin über den Kuppelungsort des zweiten Kerns keine volle Klarheit verschaffen. Ebenso verhält es sich mit der Lage der doppelten Bindung, die den Methankohlenstoff mit dem einen Kerne verbinden müßte.

Schon Hoogewerff und van Dorp war es aufgefallen, daß Lepidin-alkyljodide allein keine Cyanine zu bilden vermögen, während die Chinaldinsalze Isocyanine geben. Diese Beobachtung veranlaßte dann A. Miethe und G. Bock⁵⁾ anzunehmen, daß die Bindung des zweiten Moleküls mit dem Methankohlenstoffatom über die 4-Stellung erfolge, so daß bei 4-Derivaten eine Kuppelung nicht eintreten kann⁶⁾. Diese Tatsache hat die beiden Forscher auch zur Aufstellung einer

¹⁾ B. 41, 3054 [1908].

²⁾ B. 24, 692 [1891].

³⁾ l. c.

⁴⁾ B. 44, 690 [1911].

⁵⁾ B. 37, 2008 und 2821 [1904].

⁶⁾ Wie die Lepidine verhalten sich übrigens 8-Chinaldinderivate und ebenso α -Naphthochinaldine. Deswegen sprachen A. Kaufmann und P. Strübin die Isocyanine anfänglich als Butadien-Derivate an, deren Struktur den Farbcharakter wohl zu erklären vermochte.

entsprechenden Cyaninformel bewogen, die jedoch keinen Anklang gefunden hat. Am treffendsten hat wohl W. König¹⁾ Kritik daran geübt, und dessen aus theoretischen Überlegungen abgeleitete Formel wird durch unsere heutigen experimentellen Untersuchungen vollkommen bestätigt.

Es wurde nämlich gefunden, daß nicht nur Chinaldin mit sich selbst, sondern allgemein 2-substituierte Chinolinderivate, z.B. 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat, mit Chinaldin-alkylhalogeniden unter Isocyaninbildung zu reagieren vermögen. Andererseits liefert 4-Phenyl-chinaldin-jodäthylat keinen Farbstoff dieser Klasse. Daran schließt sich dann die Beobachtung, daß Chinolinderivate mit leicht beweglichem Substituenten in 4-Stellung bei der Kondensation mit Chinaldin-jodalkylat unter Eliminierung des Substituenten Isocyanine geben. So entstehen aus 4-Chlor-chinolin-jodäthylat und Chinaldin-jodäthylat das längst bekannte Äthylrot, aus 4-Chlor-2-phenyl-chinolin-jodmethylat und Chinaldin-jodäthylat derselbe Farbstoff wie aus dem nicht chlorierten 2-Phenyl-chinolin²⁾.

Diese neue Synthese der Farbstoffe beweist eindeutig, daß:

1) das Methan-Kohlenstoffatom den zweiten Chinolinkern in 4-Stellung kuppelt.

2) bei der Cyaninbildung an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Molekül Salzsäure eliminiert werden kann. Dadurch erhält aber die ältere wasserstoffärmere Bruttoformel von Hoogewerff und van Dorp definitiv den Vorzug vor derjenigen von Spalteholz, Miethe und Book.

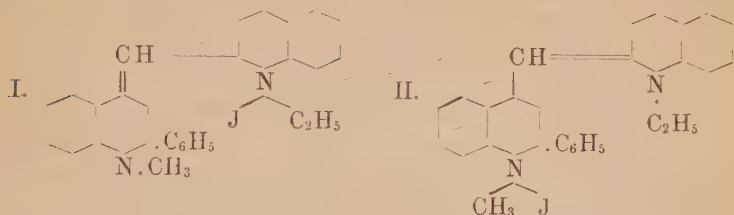
Es bleibt nunmehr für den Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat und 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat die Auswahl zwischen den beiden isomeren Formeln I und II³⁾, die sich vornehmlich in der Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

¹⁾ J. pr. [2] 73, 100 [1906].

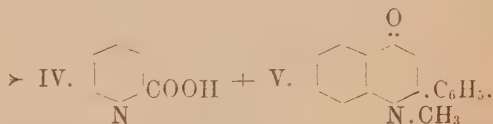
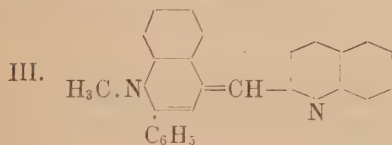
²⁾ In analoger Weise gibt, wie Vongerichten und Höfchen nachgewiesen haben, das *N*-Methyl- γ -chinaldon aus γ -Oxychinaldin-chlormethylat mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung mit der Isobase einen Isocyanin-farbstoff. Unter den angeführten Bedingungen geben weder *N*-Methyl- α -chinolon noch *N*-Methyl-lepidon Farbstoffe (B. 41, 3062 [1908]; C. 1908, II 6, 1607).

³⁾ Letztere Formel mußte hauptsächlich nach den Untersuchungen von Vongerichten und Höfchen über die Chinaldin-Isobase in Betracht gezogen werden.

Der Abbau des synthetisierten Farbstoffes hat zugunsten der Formel I entschieden ¹⁾.



Beim Erhitzen des Isocyanins im Vakuum wird Jodäthyl abgespalten. Als Rückstand erhält man eine gelbbraun gefärbte, gut krystallisierende Isocyaninbase III, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chinaldinsäure IV und (wahrscheinlich) *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon V zerfällt. Ein Cyanin nach Formel II hätte dagegen Jodmethyl abspalten und bei der Oxydation *N*-Äthyl-2-chinolon und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure liefern müssen.



Ihrer Konstitution entsprechend, sollen von jetzt ab die Isocyanine als Chinolylen-chinaldin-, die Cyanine als Chinolylen-lepidin-derivate ²⁾ bezeichnet werden ³⁾.

Die Tatsache, daß die Isocyanine rote, die Cyanine blaue Farbstoffe sind, erklärt sich, wenn man mit W. König annimmt, daß beide Chinolinkerne — vielmehr die wechselnde Reihe der doppelten Bindungen — als solche den Chromophor bilden. Dadurch erhalten die Lepidinfarbstoffe eine Doppelbindung mehr als die

¹⁾ Aus dem neutralen Dijodid des Farbstoffes — bei dem diese Isomerie nicht mehr besteht — bildet sich nur die Form I zurück, die in diesem Falle, offenbar wegen der 2-ständigen Phenylgruppe, die stabilere ist.

²⁾ Für letztere ist allerdings vorläufig die Synthese aus 4-Chlorchinolinen und Lepidin, ebenso wie der Abbau, nicht durchgeführt worden.

³⁾ In der ersten Mitteilung (B. 44, 690 [1911]) ist unkorrekterweise statt Chinolylen der Ausdruck Chinolen gebraucht worden, der leicht mißverstanden werden könnte.

Isocyanine. In Übereinstimmung damit steht, daß die Salzbildung in demjenigen Chinolinkerne, den man sonst als Auxochrom zu betrachten geneigt wäre, Farbvertiefung zur Folge hat und erst die Neutralsalzbildung im zweiten chinoiden Kerne durch intramolekulare Umlagerung — Bildung von Dialkylatsalzen des Dichinolylmethans — die Farbaufhellung bringt.

Gibt man sich schließlich Rechenschaft über den mutmaßlichen Verlauf der Cyanin- und Isocyaninbildung, so ersieht man auch hier, daß die 2-Chinolanol-Theorie von H. Decker keine ausreichend befriedigende Erklärung zuläßt¹⁾. Anders verhält es sich bei Annahme der Carbonylamin-Formel für die Chinolinpseudobasen. Diese enthält ein System zweier benachbarter doppelter Bindungen ($\text{CH}:\text{CH}:\text{CR}:\text{O}$). In bekannter Weise kann dadurch Addition der reaktionsfähigen Methylgruppe des Chinaldins oder Lepidins in 1.4-Stellung eintreten. Das entstehende Kondensationsprodukt VI wird der Oxydation ebenso leicht zugänglich sein, als der eine von uns dies kürzlich mit J. M. Plá y Janini für die Pseudobase des 2-Phenylchinolin-jodmethylats nachgewiesen hat. Gleichzeitig kann aber auch in der schwach alkalischen Lösung — also unter den Bedingungen der Friedländerschen Synthese von Chinolinderivaten — unter Wasseraustritt Ringschluß und Bildung des Farbstoffmoleküls VII stattfinden:



Nachdem so die Konstitution der Cyanine mit Sicherheit gegeben ist, verlohnt es sich, Untersuchungen anzustellen über die Beziehungen, die zwischen der Struktur und dem eigentümlichen großen Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe bestehen mögen.

¹⁾ An dieser Stelle fühle ich mich verpflichtet, zu erklären, daß ich an den kürzlich erschienenen beiden Abhandlungen von Hermann Decker und Adolf Kaufmann^{*)} keinen weiteren Anteil habe als den, seinerzeit (1905—1906) einen großen Teil des experimentellen Materials bearbeitet zu haben.

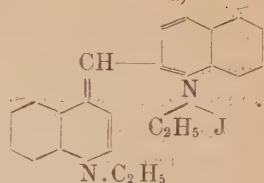
Unterdessen haben mich meine Arbeiten auf diesem Gebiete zu einer etwas anderen Ansicht über den Gegenstand geführt, einer Auffassung, über welche ich teilweise schon berichtet habe^{**)}, und deren weitere Begründung in späteren Publikationen gelegentlich erfolgen wird. A. K.

^{*)} J. pr. **84**, 219 u. 425.

^{**)} B. **44**, 680 [1911].

Experimentelles.

(Nach Versuchen von P. Strübin und E. Vonderwahl.)

Darstellung des Äthylrots (*N*-Äthyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat),

Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch der Jodäthylate des Chinaldins und Chinolins. Es ist wiederholt konstatiert worden, daß zur Erzielung der besten Ausbeute ein Überschuß — mindestens zwei Moleküle — des Chinolinsalzes in Verwendung gebracht werden müssen, trotzdem nur eines derselben mit dem Chinaldin-jodäthylat in Reaktion tritt und zur Farbstoffbildung theoretisch notwendig ist. Eine befriedigende Erklärung für diese auffallende Tatsache ist bis heute nicht gegeben worden. Wir haben nunmehr festgestellt, daß sich neben dem Äthylrot stets auch das Diäthyl-erythro-apocyanin bildet¹⁾.

17.5 g (1 Mol.) Chinaldin jodäthylat und 33 g (2 Mol.) Chinolin-jodäthylat werden in einem Liter kalten Alkohols gelöst und mit 33 ccm (1 Mol.) einer 10-proz. alkoholischen Kalilösung versetzt. Nach zweitägigem Stehen hatten sich 12 g eines wohlkrystallisierten Produktes abgeschieden. Nach einmaligem Einengen wurden weitere 10 g derselben Substanz erhalten. Schon mit bloßem Auge konnten darin zweierlei Krystalle erkannt werden. Neben braunrot gefärbten Nadeln lagen die grün-schillernden Kryställchen des Äthylrots eingebettet. Die beiden Farbstoffe lassen sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol, in dem das Äthylrot schwerer löslich ist, trennen. Die Ausbeute an reinem Äthylrot betrug 7.5 g.

In den alkoholischen Mutterlaugen schießen die langen, braunroten Nadeln des Diäthyl-erythro-apocyanin-hydrojodids an, die durch Vergleich mit einem älteren, auf anderem Wege gewonnenen Präparat identifiziert werden konnten. (Ausbeute 14 g.)

¹⁾ Bei der Zusammenstellung der Arbeit über die Apocyanine (B. 44, 690 [1911]) nach den Thesen der verschiedenen Herren Mitarbeiter ist mir ein unliebsames Versehen unterlaufen. Das auf S. 697—698 beschriebene Perjodid enthält nicht sieben — wie irrtümlich berechnet worden war —, sondern bloß fünf Atome Jod. Die Analysen mit neuen Substanzproben ergaben:

0.1430 g Sbst.: 0.1475 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 0.1039 g CO₂, 0.0200 g H₂O. — 0.1426 g Sbst.: 4.1 ccm N (19°, 715 mm).

C₂₂H₂₂N₂J₅. Ber. C 27.8, H 2.3, N 2.9.
Gef. » 27.2, 27.6, » 2.5, 2.2, » 3.1.

Ebenso ist auf S. 698 die Formel (C₂₂H₂₂N₂)₂Cr₂O₇ statt C₂₂H₂₂N₂, Cr₂O₇ als Druckfehler stehen geblieben. A. K.

Die Ausbeute an dem Apocyanin-Farbstoff wird wesentlich verringert, wenn sich die Kondensation in siedend alkoholischer Lösung vollzieht, während umgekehrt die Äthylrotbildung besser verläuft. Der Chinolinfarbstoff ist dann auch nicht leicht krystallinisch zu isolieren, sondern verschwindet öfters vollkommen in den stark konzentrierten Mutterlauge in Form einer ölartigen, schmierigen Masse.

Die Aufarbeitung derselben war nicht ohne Interesse. Nach dem Abdestillieren des Alkohols geht mit Wasserdampf ein farbloses Öl über, das den scharfen Geruch hydrierter Chinolinbasen besitzt. Dieses Destillat wurde fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt¹⁾. Aus den Niederschlägen konnten infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit drei Verbindungen isoliert werden. Aus der warmen alkoholischen Lauge erscheint zuerst Chinolin-pikrat, das aus heißem Wasser in langen biegsamen Nadeln vom Schmp. 203° krystallisiert. Die mit Alkali daraus abgeschiedene Base bildet das für Chinolin charakteristische Chromat, Schmp. 165—166°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisieren hellgelbe Nadelchen eines zweiten Pikrates, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 175—176° schmilzt. Seine Konstitution konnte wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (Gef. C 52 %, H 3.9 %, N 14.3 %.)

Schließlich erwies sich die in Alkohol leicht lösliche dritte Substanz als N-Äthyl-tetrahydro-chinolin-pikrat. Es krystallisiert in wohlausgebildeten, braungelben Prismen, die bei 117—118° schmelzen²⁾.

0.1385 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 18.0 ccm N (20°, 712 mm).

C₁₇H₁₈N₄O₇. Ber. C 52.3, H 4.6, N 14.4.

Gef. » 52.7, » 4.7, » 14.4.

Die freie Base riecht stechend, in saurer Lösung gibt sie mit Natriumnitrit eine gelbrote Färbung.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen rotbraunen Masse. Von Benzol werden nicht unerhebliche Mengen basischer, kaum gefärbter Bestandteile ausgezogen, aus denen wir aber bisher kein einheitliches Produkt isolieren konnten. Kocht man den Rückstand mit heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle aus, so erhält man nach starkem Konzentrieren der Lösung größere Mengen von Chinaldin-jodäthylat zurück.

Chinolin- und Äthyl-tetrahydrochinolin-pikrat konnte A. Anastasewitch³⁾ in ähnlicher Weise bei der Aufarbeitung der Apocyanin-

¹⁾ Siehe dazu H. Decker, B. 36, 1215, 2568 [1903].

²⁾ H. Decker macht mich darauf aufmerksam, daß der Körper zuerst von ihm (B. 36, 2572 [1903]) mit demselben Schmelzpunkte beschrieben worden ist. J. v. Braun hat denselben bei 122° gefunden und wohl irrümlicherweise den Stickstoffgehalt zu 13.5% berechnet (B. 42, 2226 [1909]).

³⁾ Thèse, Genève 1911.

Rückstände nachweisen. Dabei ist es außerdem L. Sznajder¹⁾ noch gelungen, in sehr geringen Mengen durch Ausschütteln der Farbstoff-Mutterlaugen mit Benzol *N*-Äthyl-2-chinolon aufzufinden. Auch die Ausbeute an den anderen Basen ist minimal. Der Nachweis von Hydrierungs- und Oxydationsprodukten des Chinolin-jodäthylates stützt die Erklärung, die A. Kaufmann und P. Strübin über den mutmaßlichen Verlauf der Apocyanin-Reaktion gegeben haben.

Die Rückgewinnung von unverändertem Chinaldiniumsalz bei der Äthylrot-Bildung weist darauf hin, daß in einem Gemisch der quartären Salze von Chinolin und Chinaldin die Chinoliniumsalze zuerst vom Alkali verändert werden und teilweise unter sich — unter Bildung von Apocyaninen —, teilweise mit dem Chinaldiniumsalz Cyanine entstehen lassen.

Zieht man die Bildung aller dieser Nebenprodukte in Betracht, so werden uns auch die Angaben der verschiedenen Forscher über die Ausbeuten an Cyanin-Farbstoffen verständlich. Wird das Apocyanin und das zurückgewonnene Chinaldiniumsalz in Rechnung gestellt, so berechnet sich die Ausbeute an Äthylrot in obigem Versuch zu 78% der Theorie, während der absolute Verlust an Chinolinjodäthylat 30%, an Chinaldinjodäthylat bloß 8% beträgt.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß wir bei Durchsicht der älteren Literatur den Eindruck gewonnen haben, daß bereits Spalteholz²⁾ das Diäthyl-erythro-apocyanin in Händen hatte; sicher ist aber, daß A. W. Hofmann³⁾ in einem Handelsprodukt das höhere Amylhomologe, $C_{25}H_{35}N_2J$, neben dem eigentlichen Cyanin, $C_{30}H_{39}N_2J$, feststellte.

Eigenschaften des Farbstoffes.

Das Äthylrot besitzt die Eigenschaft, Alkohol molekular zu binden. Die Additionsprodukte vermögen sich ineinander umzulagern; dazu genügt ein kurzes Erhitzen, oft schon ein längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, mit einem überschüssigen, homologen Alkohol. Krystallographisch unterscheiden sich die Produkte in den untersuchten Fällen in interessanter Weise.

N-Äthyl-4-chinolylen-chinaldinäthyljodid-methanol aus der Äthylverbindung durch Lösen in Methylalkohol und längeres Stehen erhalten, erscheint in großen Krystallen von ziemlich variablem, prismatischem bis tafelförmigem Habitus mit charakteristisch gekrümmten Flächen. System triklinisch-pseudomonoklinisch. Im durchfallenden Lichte ist die Substanz lebhaft purpurrot und mehr oder weniger

¹⁾ Thèse, Grenoble 1910.

²⁾ B. 16, 1849 [1883].

³⁾ J. 1862, 351.

grünlich, ziemlich schwach dichroitisch mit dunkleren und bleicheren graugrünen Tönen.

0.1598 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0783 g H₂O. 0.1932 g Sbst.: 0.0931 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, CH₃.OH. Ber. C 59.2, H 5.6, J 26.1.

Gef. » 59.0, » 5.5, » 26.0.

Äthanol-Derivat: Durch Krystallisation des Farbstoffes aus Äthylalkohol erhalten. Grüne, lebhaft schillernde Nadeln, die meist zu feinen Blättchen vereinigt sind. Im durchfallenden Licht ebenfalls purpurrot, aber mit viel reichlicherem Grün, sehr intensiv polychroitisch in sehr verschiedenen und lebhaften Tönen auf den verschiedenen Flächen.

0.1871 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 0.0954 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, C₂H₅.OH. Ber. C 60.0, H 5.8, J 25.3.

Gef. » 60.3, » 5.3, » 25.9.

Pentanol-Verbindung: Aus den niederen Homologen durch Erhitzen in Amylalkohol in kleinen Kryställchen abgeschieden; ziemlich intensiv dichroitisch in den folgenden Tönen: dunkles und verblichenes ziegelrot, rosa, violett und grün¹⁾.

0.1713 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.0858 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, C₅H₁₁.OH. Ber. C 61.9, H 6.5, J 23.4.

Gef. » 61.2, » 5.9, » 23.3.

Bei der spektroskopischen Untersuchung²⁾ des Farbstoffes in wäßriger oder verschieden alkoholischer Lösung ergab sich, daß das Spektrum zwei charakteristische symmetrische Absorptionsstreifen aufweist, deren Maxima beim Hauptstreifen bei 559 $\mu\mu$, beim schwächeren Nebenstreifen bei 518 $\mu\mu$ liegen. Während der letztere schon bei einer Verdünnung von 1:ca. 50 000 verschwindet, ist der erstere bei 1:250 000 noch deutlich wahrnehmbar. In wäßriger Lösung verschwinden beide Streifen ungemein viel rascher, schon bei einer Verdünnung von 1:ca. 20 000.

Gegen wenig Alkali ist der Farbstoff in der Kälte resistent; von einem großen Überschuß und in der Hitze wird er allmählich — wahrscheinlich unter Bildung von Oxydationsprodukten — zerstört.

¹⁾ Hr. Sabot, Assistent am mineralogischen Institut, wird die krystallographisch-optischen Untersuchungen der Farbstoffe fortsetzen. Für seine bisherigen Bemühungen sei ihm auch hier unser bester Dank ausgesprochen.

²⁾ Als Apparat diente ein gewöhnliches Bunsen-Spektroskop; die Angaben können deshalb keinen allzugroßen Anspruch auf Genauigkeit machen. Zur Erkennung und Vergleich der Farbstoffe ist immerhin die Methode recht wertvoll.

Das Äthylrot besitzt basischen Charakter. Es löst sich in der Kälte spielend leicht in verdünnten Mineralsäuren, ebenso Essigsäure und bis zu einem gewissen Grade auch Kohlensäure. Spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß durch eine einstündige Kohlensäure-Behandlung ungefähr $\frac{3}{4}$ des Farbstoffes in das farblose Salz übergeführt werden. Aus den ungefärbten Neutralsalzlösungen kann durch Addition von Soda, Ammoniak oder kaustischem Alkali der Farbstoff unverändert wieder ausgefällt werden.

Nach G. Nadler und V. Merz¹⁾ sollen sich die Cyanine wie Diamine verhalten und mit Säuren mono-, di- und tri-acide Salze bilden. Die monoaciden Salze sind die Farbstoffe selbst; auch die zweisäurigen Salze sind stark gefärbt, und nur die tri-aciden Salze sind farblos. Da diese Angaben der beiden Forscher mit den älteren von A. W. Hofmann²⁾ in Widerspruch stehen, so erschien es uns angebracht, solche Neutralsalze in Substanz zu isolieren und zu analysieren.

2 g Äthylrot wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zur heißen Lösung solange jodfreie Jodwasserstoffsäure zugesetzt, bis die violette Farbe verschwunden und in gelbbraun übergegangen war. Nach längerem Stehen über gepulvertem Kali im Vakuum krystallisieren gelbe Nadeln. Sie schmelzen bei 233—234°.

0.1661 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₂₃H₂₄N₂J₂ + H₂O. Ber. C 46.0, H 4.3.

Gef. » 45.4, » 4.4.

Eine analoge Zusammensetzung besitzen die neutralen Salze der unten beschriebenen Farbstoffe. Es bestätigen also die Analysen die Angaben A. W. Hofmanns, nach denen die neutralen, farblosen Salze nicht triacid, sondern nur zweisäurig sind. Beim Lösen und Aufkochen in Wasser oder Alkohol erscheint sofort wieder die Cyaninfärbung. Ja schon beim Erhitzen auf 70—100° des festen Salzes bildet sich das ungefärbte Salz zurück. Es ist deshalb auch unmöglich gewesen, das Krystallwasser auszutreiben. Beim längeren Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum wird es nicht abgegeben.

Cyanin-Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat allein.

N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat.

Eine wäßrige Lösung von Chinaldin-jodäthylat scheidet auf Zusatz von Alkali einen schönen, gelben Niederschlag ab, der sich nach kurzer Zeit zu röten beginnt und allmählich verharzt. Vielfache Versuche in ähnlicher Weise, wie früher angegeben, mit Phenylhydrazin, Anilin usw. ein Derivat der Pseudobase zu erhalten, verliefen bisher

¹⁾ J. pr. [1] 100, 129 [1867].

²⁾ J. 1862, 351.

resultatlos. Bringt man die Base auf ein Filter und wäscht mit Wasser nach, so läuft dieses bald rotviolett ab. Ebenso entsteht ein Cyanin-Farbstoff, wie E. Vongerichten und C. Höfchen gezeigt haben, beim Lösen der Pseudobase in Alkohol oder beim Aufnehmen derselben in alkoholischer Chinolinjodäthylat-Lösung. Die Farbstoffbildung tritt aber nicht ein, wenn die getrocknete Pseudobase in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther, Benzol) erhitzt wird¹⁾.

Zur Darstellung des Chinaldin-Farbstoffes wurden 29.9 g Chinaldin-jodäthylat am Rückflußkühler in 150 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und im Verlauf von 20 Minuten mit 28 ccm einer 10-prozentigen Kalilösung versetzt. Die rotviolette Lösung wurde hierauf in ein Becherglas abgegossen. Nach fünftägigem Stehen hatten sich mächtige, zu Büscheln vereinigte, blaue Spieße neben einem am Boden klebenden Harze abgeschieden. Die Krystalle wurden abgenußt und durch wiederholtes Auskochen mit Äther von den Verunreinigungen getrennt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man den Farbstoff rein.

0.1168 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 713 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.0682 g AgJ.

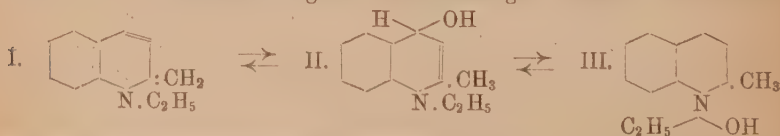
$C_{24}H_{25}N_2J + H_2O$. Ber. C 59.3, H 5.6, N 5.8, J 26.1.

Gef. » 59.2, » 5.9, » 5.5, » 26.1.

Bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum wird das Krystallwasser abgegeben.

0.1356 g Sbst. verloren 0.0368 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.0682 g AgJ.

¹⁾ Zur Farbstoffbildung ist also Wasser resp. Alkohol notwendig. Dies beweist, daß nicht die Chinaldin-isobase selbst, sondern eines ihrer Umlagerungs- oder Anlagerungsprodukte die Isocyaninbildung veranlaßt. Diese denken wir uns etwa im Sinne des folgenden unvollständigen Schemas:



in einem Gleichgewichtszustande. Hervorzuheben ist dabei, 1. daß die Ammoniumbase III als zusammengesetztes starkes Alkali aus Chinolinjodäthylat unter Ersatz des Jodions durch Hydroxyl die unbeständige Chinolinpseudobase abzuschneiden — und Chinaldinjodäthylat zurückzubilden — vermag (siehe dazu: A. Hantzsch und A. Horn, B. 35, 882 [1902]), die nunmehr mit dem quartären Chinaldinsalz kuppeln wird (Äthylrotbildung); 2. daß die Chinaldin-isobase Vongerichtens I dasselbe System einer konjugierten Doppelbindung besitzt wie die Aldehyd-aminbase und danach auch gleichartig reagieren wird (Chinaldinfarbstoffbildung).

$C_{24}H_{25}N_2J$. Ber. C 61.5, H 5.3, N 6.0, J 27.1.

Gef. » 60.7, » 5.7, » 5.8, » 27.5.

$C_{24}H_{25}N_2J + H_2O$. Ber. H_2O 3.7. Gef. H_2O 3.2.

N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat krystallisiert aus Äthylalkohol in gedrückten, scheinbar oktaedrischen Gebilden. System monoklinisch. Verbindung eines Prisma mit Doma und Pinakoid. Dichroitisch in rotvioletten Tönen. Der Schmelzpunkt des Farbstoffs liegt ziemlich scharf bei 183°.

In spektroskopischer Hinsicht zeigt dieses höhere Homologe keinen wesentlichen Unterschied von dem Äthylrot. Die symmetrischen Absorptionsstreifen liegen an derselben Stelle mit Maxima bei 518 $\mu\mu$ und 559 $\mu\mu$. Immerhin erscheint der Nebestreifen weniger scharf abgegrenzt.

Gegenüber dem Äthylrot ist der Farbstoff namentlich in Wasser ca. 4-mal leichter löslich. Die Lösungen werden durch Zusatz von Säure unter Bildung der Neutralsalze entfärbt.

Der Farbstoff addiert — wie übrigens auch alle Homologen — zwei Atome Jod in alkoholischer Lösung. Dieses Anlagerungsprodukt krystallisiert aus Aceton in rotvioletten Nadeln, die bei ca. 160—162° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Alkohol. Mit alkoholischem Kali behandelt, geben sie das Cyanin unverändert zurück. Das Jodderivat besitzt denselben Farbcharakter wie das Ausgangsmaterial und muß als ein Perjodid angesehen werden. Es ist basisch und bildet mit Jodwasserstoffsäure ein Neutralsalz, das aus der heißen, alkoholischen Lösung in derben, rotbraunen Krystallen anschießt. Schmp. 196°.

0.1668 g Sbst.: 0.2065 g O_2 , 0.0478 g H_2O .

$C_{24}H_{26}N_2J_4$. Ber. C 33.9, H 3.1.

Gef. » 33.8, » 3.2.

Cyanin-Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat und 2-Phenylchinolin-jodmethylat.

N-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat
(Formel I).

Das Jodmethylat des 2-Phenylchinolins wurde in der früher angegebenen Weise dargestellt. Eine alkoholische, konzentrierte Lösung dieses Salzes mit einem Molekül Kali erhitzt, gibt keinen Apocyanin-Farbstoff. Gibt man aber die Isobase von Vongerichten zu, so tritt auch ohne Kalizusatz sofort eine tief rotviolette Färbung auf, und nach kurzem Kochen und Abkühlen scheiden sich grüne Krystalle eines neuen Cyanins ab.

In guter Ausbeute erhält man dasselbe, wenn äquimolekulare Mengen Phenyl-chinolin-jodmethylat (17.4 g), Chinaldin-äthyljodid (15 g) und 10-prozentige alkoholische Kalilauge (28 ccm) ca. 20 Minuten in 200 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht werden. Beim Abkühlen erhält man 12.1 g schön krystallisierten Farbstoff und nach einmaligem Konzentrieren weitere 4.7 g, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht von beigemengtem Jodkalium getrennt werden können. Die Ausbeute, auf Chinaldin-jodäthylat berechnet, beträgt also ca. 65 % der Theorie.

0.1309 g Subst.: 0.3126 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1422 g Subst.: 0.0664 g AgJ.

C₂₈H₂₅N₂J. Ber. C 65.1, H 4.9, N 24.6.

Gef. » 65.1, » 5.5, » 25.2.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Cyanin rein in mattgrünen, weichen Nadeln. Sie sind beinahe unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Benzol, Äther usw. Die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser ist 8-mal so groß wie die des Äthylrots, 4-mal so groß wie die des Methylhomologen.

Durch den Eintritt der Phenylgruppe erscheinen die Absorptionsstreifen etwas gegen die größeren Wellenlängen verschoben. Das Maximum des Hauptstreifens liegt bei ca. 565 $\mu\mu$ (1:250000), des Nebestreifens bei 525 $\mu\mu$ (1:50000).

Das gelbe neutrale Jodid des Farbstoffes schmilzt bei ca. 189°.

0.1884 g Subst.: 0.3470 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.2089 g Subst.: 0.3851 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1376 g Subst.: 5.4 ccm N (23°, 715 mm). — 0.1882 g Subst.: 0.1333 g AgJ.

C₂₈H₂₆N₂J₂ + H₂O. Ber. C 50.7, H 4.3, N 4.1, J 38.3.

Gef. » 50.2, 50.3, » 4.2, 4.2, » 4.1, » 38.3.

Die Farbstoff-Mutterlauge wurde in ähnlicher Weise wie die des Äthylrots verarbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation gehen zwar sehr geringe Mengen eines gelblichen Öles über, das aber nicht den scharfen Geruch hydrierter Chinolinbasen besitzt. Die größeren Mengen bei der Äthylrot-Darstellung scheinen von der Apocyanin-Bildung herzurühren. Kocht man schließlich den nicht flüchtigen Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mit heißem Wasser aus, so bleibt bei der Konzentration des Auszuges diesmal nicht Chinaldin-jodäthylat, sondern 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat zurück. Es ist dies weiter nicht verwunderlich, wenn man überlegt, daß ein Teil des Chinaldinsalzes auch mit sich selbst unter Bildung des oben beschriebenen Chinaldin-Farbstoffes reagieren wird.

Neue Synthese der Isocyanine.

Die Chinaldin-isobase von Vongerichten gibt Isocyanin-Reaktion bei Zugabe der alkoholischen Lösungen der Jodmethyl-

late von 6-Toluchinolin, 6-Acetamino-chinolin usw. Die Farbstoffbildung tritt nicht ein mit den Jodmethylen des α -Naphthochinolins, ebensowenig mit 8-Toluchinolin und mit 4-Cyan-chinolin. Hier bilden sich zwar noch nach längerem Kochen in der alkoholischen Lösung undeutlich krystallinische, bronzeglänzende Blättchen in geringer Ausbeute. Sie zeigen aber keinen Cyanin-Charakter, und ihre Lösungen werden durch Säuren nicht entfärbt. Versuche, das nach Angabe von Koenigs und Meimberg¹⁾ dargestellte 4-Phenyl-chinaldin-jodmethylat für sich in bekannter Weise in ein Isocyanin überzuführen, verliefen ebenfalls in negativem Sinne. Diese Tatsache war auffallend merkwürdig und veranlaßte uns, die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Es ist bekannt, daß gewisse Substituenten — namentlich die Halogene — in 2- und 4-Stellung des Chinolin-Kernes große Reaktionsfähigkeit besitzen und sehr leicht unter Ersatz eliminiert werden.

4-Chlor-2-phenyl-chinolin addiert bei 140° Dimethylsulfat. Das Additionsprodukt ist in Wasser löslich und wird durch Ausschütteln mit Äther von unverändertem Chlorphenyl-chinolin getrennt. Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von überschüssigem Jodkalium ein orangegelbes Jodmethylat ab. Schmp. 163—164°.

4.1 g dieses Salzes wurden mit 3.3 g Chinaldin-jodäthylat in wenig Alkohol aufgelöst und ein Molekül Kali zugesetzt. Es tritt sofort Farbstoffbildung ein. Es wurde 10 Minuten gekocht. Nach längerem Stehen hatten sich 2.7 g Farbstoff abgeschieden, der nach einmaligem Umkrystallisieren in mattgrünen, weichen Nadeln erschien, bei 232—233° schmolz und auch sonst alle Eigenschaften des oben beschriebenen *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylates besaß. Die Analyse bestätigte überdies die gleiche Zusammensetzung.

In analoger Weise wurde auf umständliche Art aus der Cinchoninsäure über das Cinchoninsäureamid und 4-Amino-chinolin das 4-Chlor-chinolin dargestellt, dieses durch Kochen mit Jodäthyl in das Jodäthylat übergeführt und mit Chinaldin-jodäthylat kondensiert. Es wurden die charakteristischen Krystalle des Äthylrots erhalten²⁾.

Abbau eines Isocyanins.

Vongerichten und Höfchen erhielten durch Oxydation von Äthylrot mit alkalischer Permanganatlösung als Hauptoxydations-

¹⁾ B. 28, 1039 [1895].

²⁾ Dagegen gibt das α -Jodchinolin-jodäthylat Rosers (A. 282, 377) mit der Isobase kein Äthylrot und nur sehr langsam einen roten Farbstoff.

produkt *N*-Äthyl-2-chinolon und folgerten hieraus, daß der Farbstoff die Äthylendoppelbindung der Chinaldin-isobase enthalten müsse. Da aber auch die quartären Salze des Chinaldins bei der Oxydation die 2-ständige Methylgruppe abspalten und 2-Chinolone bilden¹⁾, so gibt eine solche Oxydation keinen unzweideutigen Aufschluß über die Konstitution.

Alle Cyanine schmelzen unter lebhafter Zersetzung. In der Annahme, daß derselben eine Abspaltung von Jodalkyl vorausgehen müsse, erhitzten wir verschiedentlich größere Mengen von Farbstoff vorsichtig bis zum Schmelzpunkt, ohne daß es uns gelungen wäre, aus der nach der lebhaften Zersetzung restierenden Masse reine Körper zu isolieren. Erst als wir die Schmelze im hohen Vakuum ausführten und das abgespaltene Jodalkyl in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage sofort zur Erstarrung brachten, erhielten wir befriedigende Resultate.

Schmilzt man in dieser Weise den Farbstoff aus Phenyl-chinolin-jodmethylat und Chivaldin-äthyljodid zusammen, so gerät die Substanz in lebhaftes Sieden. In die Vorlage destilliert Jodäthyl, das durch seinen Siedepunkt, durch sein Dimethylanilin- und Chinolinsalz mit Sicherheit als solches erkannt werden konnte. Hat das Sieden aufgehört, so bleibt als Rückstand eine glasartige, braungelbe Masse. Diese ist beinahe vollständig in kochendem Ligroin löslich und scheidet sich beim Erkalten in braungelben Blättchen und Nadelchen ab. Zur Reinigung wurde der Körper nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 177°.

0.1534 g Sbst.: 0.4844 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 9.2 ccm N (20.5°, 715 mm).

C₂₆H₂₀N₂. Ber. C 86.6, H 5.6, N 7.9.

Gef. » 86.1, » 6.0, » 7.9.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung der Farbbase *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin. Sie besitzt den für die Isocyanine charakteristischen Absorptionsstreifen im Gelb bei 559 $\mu\mu$, bei einer Konzentration von 1:15000. Bei größerer Verdünnung verschwindet er. Der Nebenstreifen ist kaum wahrnehmbar. Setzt man aber der alkoholischen Lösung eine Spur Säure zu, so tritt sofort die rotviolette Färbung der Isocyanine und deren eigenes Spektrum mit den beiden symmetrischen Absorptionsstreifen auf. Durch weiteren Zusatz von Säure wird die Lösung entfärbt.

Die Base wurde in siedender alkoholischer Lösung so lange mit 1-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis sie fast farblos geworden

¹⁾ H. Decker und Remfry, B. 38, 2777 [1905].

war, wozu etwas mehr als ein Molekül benötigt wurde. Aus der vom Braunstein abgetrennten Lauge wurde zuerst der Alkohol verjagt, dann stark konzentriert. Hierbei schieden sich in geringen Mengen Öltropfen aus, die mit Äther aufgenommen wurden. Diese Lösung wurde mit Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand nach langem Stehen und Kratzen zu feinen Kryställchen. Sie besaßen die Eigenschaften eines Chinolons, waren unlöslich in verdünnten Säuren usw., gaben aber keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Es ist wahrscheinlich, daß das von Knorr und Fertig¹⁾ beschriebene *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon vorliegt²⁾.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Ausäthern mit Essigsäure schwach angesäuert. Der flockige Niederschlag enthält mindestens zwei Säuren. Die erste, durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, zersetzt sich gegen 156° und gibt die für Chinaldinsäure charakteristische rote Reaktion mit Eisenvitriol. Die zweite Säure schmilzt bei ca. 198°, ist aber nicht 2-Phenyl-cinchoninsäure.

Genf, Org.-chem. Laboratorium der Universität.

181. J. Bredt: Über *cis-trans*-Camphersäurediamid, Chlorcamphernitrilsäure und Camphersäuredinitril.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 25. März 1912.)

I. Über die Einwirkung von Ammoniak auf die stereoisomeren Camphersäurechloride. Bildung von Camphersäure-*sek.-tert.*-nitrilsäure und *cis-trans*-Camphersäurediamid.

(Mitbearbeitet von S. Linck und M. de Souza.)

Die Handbücher der Chemie besagen, daß Moitessier³⁾ Camphersäurediamid bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Camphersäurechlorid als zähe Masse in unreiner Form erhalten habe und

¹⁾ B. 30, 939 [1897].

²⁾ Oxydiert man das Jodäthylat des Farbstoffes in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, so erhält man stets das von A. Kaufmann und J. M. Plá y Janini beschriebene Oxydationsprodukt des Phenylchinolin-jodmethylats, $C_{16}H_{15}N_2O_2$, das bei 123° schmilzt (B. 44, 2676 [1911]).

³⁾ A. 120, 253 [1861]. Ballo, A. 179, 329 [1879] gibt dagegen an, daß aus Camphersäurechlorid bei Einwirkung von Ammoniak kein Camphersäurediamid entstehe.

daß das reine Camphersäure-diamid dann von Winzer¹⁾ aus Camphoryl-malonsäureester und Ammoniak gewonnen worden sei.

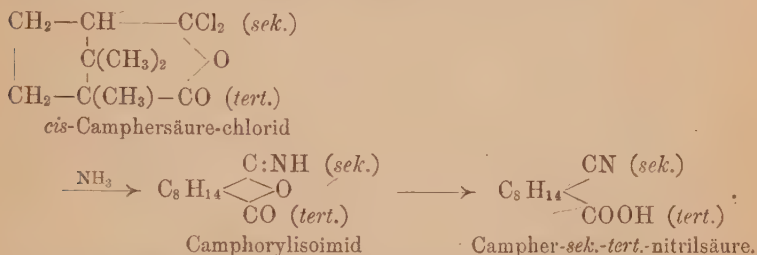
Wir haben uns wiederholt und lange vergeblich bemüht, aus dem nach Angaben von Moitessier dargestellten Sirup das Camphersäurediamid herauszuarbeiten; nur einmal war es gelungen²⁾, eine kleine Menge glänzender Krystalle abzuscheiden, die das Verhalten eines Diamids zeigten, aber bei der Elementaranalyse keine stimmenden Zahlen ergaben, und zwar, wie sich später zeigte, wegen ihres Krystallwassergehaltes. Diese schönen, diamantglänzenden Krystalle ließen sich aber ohne Schwierigkeit in reichlichen Mengen aus dem unerfreulichen Rohprodukt der Reaktion von Moitessier herausarbeiten, nachdem wir später erkannt hatten, daß letzteres zum größten Teil aus einer Säure, der Campher-sek.-tert.-nitrilsäure³⁾ (α -Camphernitrilsäure) bestand. Die nach Entfernung dieser Säure leicht zu gewinnenden, neutral reagierenden Krystalle haben die Zusammensetzung eines Camphersäure-diamids mit einem Molekül Krystallwasser, welches im Exsiccator langsam und bei 100° schnell entweicht. Dieses Camphersäure-diamid ist verschieden von demjenigen, welches Winzer durch Aufspaltung des Camphoryl-malonsäureesters mit Ammoniak erhalten hatte. Eine nähere Untersuchung ergab, daß das Diamid von Winzer die *cis*-Verbindung, unser neues Amid dagegen die *cis-trans*-Verbindung ist. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß die beiden verschiedenen Diamide mit salpetriger Säure behandelt wurden. Dabei entstand aus dem Winzerschen Diamid die *cis*-Camphersäure¹⁾ vom Schmp. 187° und aus unserem Amid *cis-trans*-Camphersäure, Schmp. 170—172°. Andererseits haben wir die *cis-trans*-Camphersäure über das Säurechlorid durch Ammoniak wieder in das entsprechende Diamid zurückverwandelt. Dabei entsteht keine Camphernitrilsäure, ein Beweis, daß letztere ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf *cis*-Camphersäurechlorid verdankt. Wie aus dem Phthalylechlorid mit Ammoniak kein Phthalsäurediamid, sondern neben Imid nur *o*-Cyan-benzoesäure entsteht, so ist es auch nicht gelungen, aus *cis*-Camphersäurechlorid das Winzersche *cis*-Camphersäurediamid zu erhalten, sondern nur Camphernitrilsäure neben kleinen Mengen indifferenten Produkte. Da von den beiden möglichen Nitrilsäuren ausschließlich nur eine, die Campher-sek.-tert.-nitrilsäure (α -Camphernitrilsäure), aber nicht die Campher-tert.-sek.-nitrilsäure (β -Camphernitrilsäure) entsteht, so be-

¹⁾ A. 257, 307 [1890]. ²⁾ Paul Strom, Diplomarbeit, Aachen 1906.

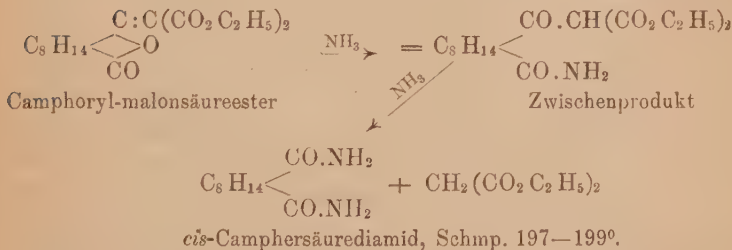
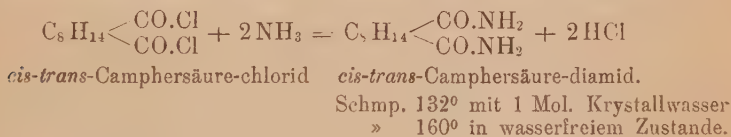
³⁾ Über die Nomenklatur vergleiche J. pr. [2] 84, 788 [1911].

⁴⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. cand. chem. René Hendriksz ausgeführt.

rechttigt dies zu der Schlußfolgerung, daß das *cis*-Camphersäurechlorid unsymmetrisch gebaut ist, und daß die beiden Chloratome in das sekundär gebundene Carbonyl des Camphersäureanhydrids substituierend eingetreten sind. Die Umwandlung dieses Camphorylchlorids in Camphernitrilsäure würde dann über die Zwischenstufe des Isoimids nach folgendem Schema verlaufen¹⁾:

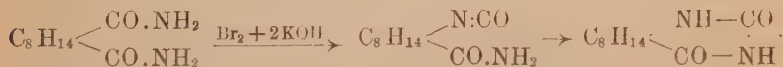


Der Vorgang bei der Bildung der beiden stereoisomeren Diamide wird andererseits durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



Ein weiterer Unterschied zwischen den stereoisomeren Diamiden zeigte sich in ihrem Verhalten gegen Brom und Alkali bei der Hofmannschen Reaktion.

Aus dem Winzerschen Diamid entsteht ein gegen 235^o schmelzender Harnstoff nach dem Schema²⁾:



¹⁾ Vergl. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, C. 1896, I, 155.

²⁾ Errera, G. 24, II, 349 [1894]. Diese Reaktion zeigt, daß die Winzersche Annahme einer unsymmetrischen Konstitution für das Diamid nicht aufrecht erhalten werden kann.

Aus unserem Diamid erhielten wir bei der gleichen Behandlung nicht die Errerasche Verbindung, sondern einen bromhaltigen, leicht zersetzlichen Körper, welcher, aus Essigester und niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisiert, bei 158—159° schmolz.

Bei der trocknen Destillation und merkwürdigerweise auch beim Kochen mit alkoholischem Kali gehen beide stereoisomere Camphersäure-diamide in Camphersäure-imid vom Schmp. 247—248° über.

Einwirkung von Ammoniak auf Camphersäure-chlorid.

a) Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (α -Camphernitrilsäure). Wir ließen je 100 g Camphersäurechlorid, Sdp. 140—141°, 15 mm. welches aus *d*-Camphersäure durch Phosphorpentachlorid dargestellt war, unter Umrühren mit der Turbine und Eiswasserkühlung in 300 ccm wäßrige, bei 0° gesättigte Ammoniaklösung eintropfen. Das überschüssige Ammoniak wurde in der Kälte durch Vakuum mit eingetauchter Capillare über Nacht größtenteils entfernt. Dabei schied sich in der Regel bereits ein Teil des *cis-trans*-Diamids in glänzenden Krystallen ab, welche abfiltriert wurden.

Um die daneben gebildete Nitrilsäure auszufällen, wurde dem Filtrat unter Umrühren mit der Turbine und Kühlung mit Eiswasser so lange verdünnte Salzsäure tropfenweise zugeführt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Zwecks Isolierung der Nitrilsäure wurde dreimal ausgeäthert und die mit frisch geglühtem Natriumsulfat entwässerte ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium digeriert und der geringe hierbei ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert. Die reine Nitrilsäure ließ sich dann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen; sie wurde abgenutscht, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, welcher scharf bei 152° lag, und das sonstige Verhalten zeigten, daß hier die Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (α -Camphernitrilsäure) entstanden war. Auch aus Wasser ließ die Säure sich gut umkrystallisieren, der Schmelzpunkt blieb der gleiche:

0.2196 g Sbst.:¹⁾ 0.5356 g CO₂, 0.1654 g H₂O. — 0.2196 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₅O₂N. Gef. C (66.30) + 0.21, H (8.28) + 0.08, N (7.73) — 0.05.

b) *cis-trans*-Camphersäure-diamid. Die nach Entfernung der Nitrilsäure sauer reagierende wäßrige Lösung wurde mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

¹⁾ Über die abgekürzte Schreibweise der Elementaranalysen vergl. J. pr. [2] 83, 397 [1911]. Die berechneten Werte sind in Klammern gesetzt, aus den Summen resp. den Differenzen ergeben sich die gefundenen Zahlen.

Der ganz trockne Rückstand ließ sich im Mörtser fein pulvern und wurde dann im Soxhlet'schen Apparat mit Aceton extrahiert. Das Diamid geht in die Acetonlösung und läßt sich daraus umkrystallisieren. Aus wenig Wasser erhält man es bei längerem Stehen in großen, stark glänzenden Krystallen, mit einem Molekül Krystallwasser; da das vollständige Trocknen der anorganischen Salzmasse welche das Diamid einschließt, längere Zeit beansprucht, so haben wir den Prozeß dadurch abgekürzt, daß wir die Masse in halbtrocknem Zustand im Mörtser wiederholt mit Alkohol verrieben und die alkoholische Lösung abfiltrierten. Die anorganischen Salze bleiben dabei größtenteils ungelöst, das Filtrat, welches das Diamid und noch einen Teil der anorganischen Salze enthält, wird auf dem Wasserbade vom Alkohol und dem letzten Rest des Wassers befreit und dann am Soxhlet wie angegeben mit Aceton extrahiert. Aus 100 g Camphersäurechlorid wurden erhalten 45 g Nitrilsäure und 35 g Diamid.

Das wasserhaltige Diamid schmilzt unter Wasserabspaltung bei 132° , während das bei 100° getrocknete Diamid den Schmp. 160° zeigt.

Das aus wenig Wasser umkrystallisierte, lufttrockne Diamid wurde zur Wasserbestimmung in der Anschütz-Kekulé'schen Ente¹⁾ auf 100° erwärmt.

0.7106 g Sbst.: 0.0590 g H_2O . — 1.0022 g Sbst.: 0.0801 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2N_2 + H_2O$. Gef. H_2O (8.33) — 0.03, — 0.34.

Das wasserfreie, bei 160° schmelzende Diamid ergab:

0.1970 g Sbst.: 0.4369 g CO_2 . 0.1649 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 26.1 ccm N (17° , 735 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_2$. Gef. C (60.60) — 0.12, H (9.09) + 0.21, N (14.14) + 0.04.

c) *cis-trans*-Camphersäure aus dem *cis-trans*-Camphersäure-diamid. 1 g Diamid vom Schmp. 132° wurde in 5 ccm roter rauchender Salpetersäure gelöst und eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser zufließen gelassen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach deren Beendigung schieden sich 0.8 g *cis-trans*-Camphersäure in breiten, blättrigen Krystallen ab, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. $170-171^{\circ}$ hatten. Beim 24-stündigen Stehen der trocknen Säure mit Acetylchlorid zeigte sich keine Salzsäureentwicklung, auch keine Abscheidung von Camphersäureanhydrid. Die Lösung, auf Eis gegossen und mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, schied auf Zusatz von Salzsäure wieder die charakteristisch-blättrigen Krystalle der *cis-trans*-Camphersäure ab, welche bei längerem Stehen in quadratische Oktaeder übergingen²⁾.

¹⁾ A. 228, 303 [1885].

²⁾ Vergl. C. Friedel, C. 1889, II, 82.

Damit ist bewiesen, daß das neue Camphersäure-diamid die *cis-trans*-Verbindung darstellt.

3. Einwirkung von Ammoniak auf *cis-trans*-Camphersäure-dichlorid.

Um weiter festzustellen, ob *cis-trans*-Camphersäure-diamid ausschließlich gebildet wird, wenn man *cis-trans*-Camphersäure-dichlorid mit Ammoniak behandelt, oder ob dabei auch Camphernitrilsäure entsteht, wurde die oben beschriebene Reaktion auch mit *cis-trans*-Camphersäurechlorid, welches frei von der *cis*-Verbindung war, ausgeführt.

Die *cis-trans*-Camphersäure haben wir aus gewöhnlichem Camphersäurechlorid nach dem einfachen Verfahren von J. E. Marsh¹⁾ gewonnen und daraus *cis-trans*-Camphersäurechlorid nach den Angaben von Aschan²⁾ in folgender Weise dargestellt.

In einem Kolben mit Kühler wurden 50 ccm niedrigsiedendes Ligroin, 21 g Phosphorpentachlorid und 10 g fein pulverisierte *cis-trans*-Camphersäure mit einander vermischt. Nach einiger Zeit tritt lebhafte Reaktion ein, die man gehen läßt, bis jede Gasentwicklung aufhört. Zur Zerstörung von phosphorhaltigen Verbindungen wird das Gemisch einige Zeit mit kleinen Eisstücken in einem Zylinder heftig durchgeschüttelt und die Ligroinschicht, welche das *cis-trans*-Chlorid enthält, abgehoben.

Diese Ligroinlösung läßt man in 100 ccm bei 0° gesättigten wäßrigen Ammoniaks unter Eiskühlung und Umrühren mit der Turbine langsam einfließen. Das Ligroin wird abgebebert, die wäßrige Lösung von den ausgeschiedenen Phosphorverbindungen abfiltriert und auf dem Wasserbade das Ligroin vollständig verjagt. Wird ein Teil der wäßrigen Lösung mit Salzsäure angesäuert, so bleibt sie klar. ein Beweis, daß sich keine Nitrilsäure gebildet hat.

Der Rest der wäßrigen, stark ammoniakalischen Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand nach dem Pulverisieren im Exsiccator getrocknet.

Die trockne Masse wurde mit Aceton im Soxhletschen Apparat extrahiert und der nach Verdunsten des Acetons bleibende Rückstand aus Wasser krySTALLISIERT. Die daraus gewonnenen glänzenden Kristalle des Diamids zeigten den Schmp. 131—132°.

Somit ist ein weiterer Beweis erbracht, daß das aus Camphersäurechlorid mit Ammoniak entstehende neue Diamid aus *cis-trans*-Camphersäure-diamid besteht.

¹⁾ C 1890, I, 219. J. E. Marsh war der erste, der die *l*-Isocamphersäure nach einem glatten Verfahren rein dargestellt und als *cis trans*-Säure erkannt hat; vergl. Soc. 77, 388 [1900].

²⁾ Akta societatis scientiarum Fennicae 21, 163.

II. Über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-camphersäure-chlorid. Bildung von Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure und Camphano-nitril.

(Mitbearbeitet von Aug. Aman.)

Die Umsetzung von Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak haben wir in derselben Weise ausgeführt, wie sie in vorstehender Mitteilung für Camphersäurechlorid beschrieben wurde. Wir erhielten ausschließlich Chlor-camphernitrilsäure. Ein Chlor-camphersäurediamid ließ sich bisher daneben nicht isolieren.

Offenbar ist Chlor-camphersäurechlorid in Bezug auf die Stellung der beiden Säurechlorid-Reste ganz oder zum größten Teil eine *cis*-Verbindung; dafür spricht auch der Umstand, daß beim Behandeln von Chlor-camphersäurechlorid mit heißem Wasser fast ausschließlich Chlor-camphersäureanhydrid entsteht (über 90%)¹⁾.

1. Darstellung von Chlor-camphersäurechlorid.

Marsh²⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure, falls die Reaktionstemperatur über 100° steigt, neben Camphersäurechlorid stets Chlor-camphersäurechlorid entsteht. Später hat er mit Gardner³⁾ darauf eine sehr brauchbare Methode zur Darstellung von Chlor-camphersäurechlorid begründet, indem er Camphersäure mit Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler 17 Stunden lang kochte.

Wir fanden es zweckmäßig, bei der Marsh'schen Methode vom Camphersäureanhydrid auszugehen. Das Anhydrid wurde durch trockne Destillation von Camphersäure im Kolben mit angeschmolzener Vorlage erhalten.

248 g des ersteren mischten wir in fein gepulvertem Zustand mit 600 g Phosphorpentachlorid in einem Destillierkolben mit angeschlossener Vorlage möglichst gut durch. Nachdem die Mischung bis zur Verflüssigung auf 100—110° erhitzt worden war, wurde die Badtemperatur allmählich auf 140° gesteigert, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Reaktion nie zu stür-

¹⁾ Marsh und Gardner (Soc. 69, 81 [1896]); vergl. dazu Aschan, Acta societatis scient. Fennicae 21, 214 [1895].

²⁾ C. 1890, I, 219.

³⁾ Soc. 69, 81 [1896]. Um reines Camphersäurechlorid zu erhalten, welches frei von Chlor-camphersäurechlorid ist, arbeitet man am besten nach der Methode von Haller, Bl. 65, 984 [1896], indem man die Reaktion in einem niedrigsiedenden indifferenten Verdünnungsmittel verlaufen läßt.

misch wird, sonst sublimiert mit dem abdestillierenden Gemisch von Phosphor-oxy- und Phosphorthrichlorid auch Pentachlorid über. Nach 16—20-stündigem Erhitzen ist die Reaktion zu Ende. Der Rest von Oxy-, Tri- und Pentachlorid wird durch Vakuumdestillation entfernt. Das zurückbleibende Chlor-camphersäurechlorid ging dann bei einem Druck von 12 mm bei 148—149° fast ganz über¹⁾. Es waren 352 g = 95% der Theorie. Der Erstarrungspunkt des Chlorcamphersäurechlorids wurde durch Krystallisierenlassen dieser 352 g aus geschmolzenem Zustand mit eingetauchtem Thermometer bestimmt und zu 26° gefunden.

0.2249 g Sbst.: 0.3521 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2Cl_3$. Gef. Cl (39.22) — 0.51.

2. Umsetzung von Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak zu Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure.

26 g Chlor-camphersäurechlorid wurden langsam unter Rühren in die fünffache theoretische Menge einer mit Eis gekühlten 11.6-proz. Ammoniaklösung einfließen gelassen. Die Lösung wurde unter Eiskühlung angesäuert, die ausgeschiedene Chlor-camphernitrilsäure auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und dann 24 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge betrug 16.9 g = 82% der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Säure in flachen Säulen bis zu 1 cm Länge erhalten. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 250°; er läßt sich nicht scharf bestimmen, da Zersetzung eintritt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, weniger in Benzol, fast unlöslich in niedrigsiedendem Ligroin.

0.3072, 0.3123 g Sbst.: 0.2076, 0.2105 g AgCl. — 0.2498, 0.3514 g Sbst.: 0.1504, 0.2082 g H_2O , 0.5111, 0.7177 g CO_2 . — 0.3161 g Sbst.: 18.8 ccm N (743 mm, 18°).

$C_{10}H_{14}O_2NCl$. Gef. Cl (16.47) + 0.24, + 0.19, H (6.50) + 0.19, + 0.08, C (55.69) + 0.11, ± 0.00, N (6.50) + 0.23.

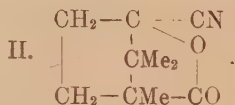
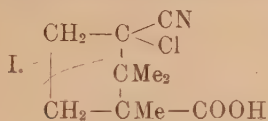
Da die Chlor-camphernitrilsäure sehr schwer verbrennt, so muß bei sehr hohem Erhitzen lange Sauerstoff übergeleitet werden.

Beim Ausäthern der Mutterlauge von der auskrystallisierten Chlor-camphernitrilsäure wurde noch etwas von dieser erhalten und außerdem eine kleine Menge einer neutralen, in kohlen-saurem Alkali unlöslichen Substanz, welche beim Kochen mit Alkali Blausäure abspaltete, somit das Verhalten des Camphano-nitrils zeigte.

¹⁾ Camphersäurechlorid siedet unter denselben Verhältnissen 10° tiefer.

3. Umwandlung von Chlor-campher-sek.-tert.-nitrilsäure in Camphano-nitril.

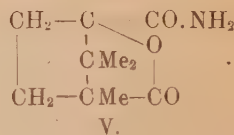
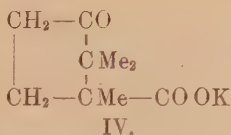
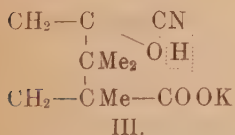
Läßt man eine Natriumcarbonat-Lösung von Chlorcampbernitrilsäure (I) längere Zeit stehen, so scheidet sich Camphanonitril (II) ab.



Durch schwaches Erwärmen wird die Reaktion beschleunigt. Das Camphano-nitril ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Wasser, weniger löslich in Ligroin vom Sdp. 40–50°. Aus letzterem umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 139.5–141° (korr.).

Lapworth und Lenton¹⁾, welche das Camphano-nitril aus Camphansäureamid durch Wasserentziehung erhielten, geben als Schmp. 135° an.

Durch Alkalilauge wird das Camphano-nitril (II) zunächst zum Salz der Oxy-campbernitrilsäure (III) aufgespalten. Diese geht bei längerer Einwirkung des Alkalis einesteils unter Blausäure-Abspaltung in Camphononsäure (IV) über²⁾, andererseits wird sie zu Oxy-campheraminsäure verseift, welche beim Ansäuern Camphansäureamid (V) bildet.



2 g des aus Chlor-campbernitrilsäure erhaltenen Camphano-nitrils wurden mit 6.5 g Kalilauge in 20-prozentiger Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern ließ sich durch Äther die Camphononsäure extrahieren; das Camphansäureamid blieb größtenteils ungelöst und wurde beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in schönen derben Krystallen vom Schmp. 208° erhalten.

In der wäßrigen Lösung ließen sich durch Berlinerblau-Reaktion große Mengen von Blausäure nachweisen, entstanden durch den Übergang von Camphano-nitril in Camphononsäure.

¹⁾ Soc. 79, 1284 [1901].

²⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 789 [1911].

An dieser Blausäurereaktion läßt sich unschwer erkennen, ob ein Camphersäurechlorid, welches aus Camphersäure mit Phosphorpentachlorid dargestellt wurde, Chlor-camphersäurechlorid enthält oder nicht. Läßt man das Chlorid in Ammoniak einfließen, säuert an und kocht den entstandenen Niederschlag mit Alkalilauge, so gibt die Bildung von Berlinerblau darüber Auskunft.

III. Über Campho-dinitril (Camphersäure-nitril).

(Mitbearbeitet von M. de Souza.)

Obgleich die altbekannte Camphersäure zu den am besten und meist untersuchten zweibasischen Säuren gehört, so ist es doch bisher nicht gelungen, das Dinitril dieser Säure darzustellen.

Ballo¹⁾ hat zwar zahlreiche dahin zielende Versuche angestellt, er gibt auch an, daß er durch Destillation von campheraminsaurem Ammonium über wasserfreie Phosphorsäure eine nitrilartige Verbindung erhalten habe. Bei der Analyse ergaben sich aber Zahlen, die um mehrere Prozente von der Theorie abwichen, auch hatte er die zu seiner Untersuchung dienende Substanz nach dem Umkrystallisieren nur noch in einer Menge von 0.2 g unter Händen.

Wir haben nun gefunden, daß sich das Campho-dinitril aus der Camphernitrilsäure über das Amid durch glatt verlaufende Umsetzungen leicht mit sehr guter Ausbeute darstellen läßt.

1. Darstellung von Campher-sek.-tert.-nitrilsäureamid.

Auf 10 g Campher-sek.-tert.-nitrilsäure (Schmp. 152°), welche durch Umsetzung von Camphersäurechlorid mit Ammoniak erhalten worden waren, ließen wir im Schoße von 50 ccm niedrigsiedendem Ligroin 11.4 g Phosphorpentachlorid einwirken. Schon nach einigen Sekunden trat lebhafte Reaktion ein, die in 4—5 Stdn. beendet war. Das Ligroin wurde bei gewöhnlichem Druck und darauf das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert; es blieb ein fester Rückstand, den wir wieder in wenig Ligroin lösten und unter Umrühren mit der Turbine und guter Eiskühlung tropfenweise zu 100 ccm einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung zufließen ließen. Nach einigen Stunden wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung bildet schöne, lange Nadeln vom Schmp. 130°.

0.2279 g Sbst.: 30.8 ccm N (17.5°, 738.5 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$. Gef. N (15.55) — 0.41.

¹⁾ A. 197, 334 [1879].

Nach Angabe von Tiemann¹⁾ hat Kerschbaum dieselbe Verbindung schon dargestellt, auf welche Weise, ist nicht angegeben. Der von Kerschbaum beobachtete Schmp. 130—131° stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

2. Darstellung von Campho-dinitril.

Zu 6 g Nitrilsäureamid setzt man 7 g Phosphorpentachlorid hinzu. Nach einigen Minuten tritt schon in der Kälte Reaktion ein, welche dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet. Dieses wird abgenutscht und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 160°²⁾.

Die Eis-Mutterlauge wurde ausgeäthert und der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Dinitrils lag ebenfalls bei 160°. Beide Krystallproben erstarrten nach dem Schmelzen bei 159—158°.

0.1164 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 732 mm). — 0.2021, 0.1515 g Sbst.: 0.1549, 0.1180 g H₂O, 0.5508, 0.4118 g CO₂

C₁₀H₁₄N₂.

Gef. N (17.28) — 0.20, H (8.64) — 0.13, + 0.01, C (74.07) + 0.25, + 0.06.

Das Campho-dinitril ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine weitere Untersuchung behalten wir uns vor.

182. Zofja Zaleska-Mazurkiewicz und A. Bistrzycki: Synthese des 9.9-Diphenyl-1.4-naphthochino-methans (*p*-Naphtho-fuchsons) und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Nachdem es gelungen war, Benzilsäure mit Phenol zu *p*-Oxy-triphenylelessigsäure zu paaren³⁾, diese durch Abspaltung von Kohlenoxyd in *p*-Oxy-triphenylcarbinol überzuführen⁴⁾ und letzteres auf verschiedenen Wegen in Diphenylchino-methan (*p*-Fuchson) zu

¹⁾ B. 33, 2964 [1900].

²⁾ Das von Ballo erhaltene Nitril war in Wasser unlöslich und zeigte keinen Schmelzpunkt, da es vorher sublimierte.

³⁾ Bistrzycki und Nowakowski, B. 34, 3063 [1901].

⁴⁾ Bistrzycki und Herbst, B. 34, 3073 [1901]; 36, 3571 [1903].

verwandeln¹⁾, lag es nahe zu versuchen, ob sich in analoger Weise ein Diphenyl-*p*-naphthochino-methan erhalten ließe. Zu diesem Zwecke mußte also zunächst die Kondensation von Benzilsäure mit α -Naphthol ausgeführt werden.

Geipert²⁾, der sich dieser Aufgabe unterzog, erhielt aber dabei nicht die erwartete Diphenyl-*p*-oxynaphthyl-essigsäure, sondern das Lacton der isomeren *o*-Oxysäure. Um nun den Eintritt des Benzilsäurerestes in die *ortho*-Stellung zum Naphtholhydroxyl zu verhindern, haben wir die Kondensation — und zwar mittels wasserfreiem Zinntetrachlorid — mit einem α -Naphtholderivat wiederholt, dessen fragliche *ortho*-Stellung durch die Carboxylgruppe besetzt war, d. h. also mit der 1-Oxy-2-naphthoesäure. Unter diesen Umständen gelang es, den Benzilsäurerest in die *para*-Stellung zum Naphtholhydroxyl zu dirigieren. Aus der entstandenen Dicarbonsäure haben wir sodann durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenmonoxyd abgespalten und die so gewonnene Carbinolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).C_{10}H_5(OH).COOH$, endlich entcarboxyliert.

Zu gleicher Zeit wie wir³⁾ hat auch Reissert⁴⁾ denselben Kunstgriff benutzt, um den Eintritt eines Substituenten in die *ortho*-Stellung zum Hydroxyl des α -Naphthols zu verhindern.

In der Absicht, zu einheitlichem 4-Chlor-1-naphthol zu gelangen, chlorierte er die 1-Oxy-2-naphthoesäure und spaltete dann aus der entstandenen Chloroxysäure Kohlendioxyd ab. Diese Entcarboxylierung gelingt nach Reissert am besten, wenn man die Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol suspendiert und nach Zusatz von etwas Anilin auf 170—180° erhitzt. »Auch auf andere Weise«, sagt er, »läßt sich die Carboxylgruppe abspalten, z. B. durch langes Kochen mit Natronlauge oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°; doch sind die dabei erhaltenen Produkte unrein und ihr Gehalt an Chlornaphthol gering«.

In unserem Falle dagegen konnte die Abspaltung von Kohlendioxyd sehr glatt durchgeführt werden, indem die Carbinolcarbonsäure mit normaler oder $\frac{1}{2}$ -normaler Kalilauge unter Innehaltung bestimmter Bedingungen erhitzt wurde (siehe im experimentellen Teil).

Hierbei wurde an Stelle des zunächst erwarteten Oxycarbinols, $(C_6H_5)_2C(OH).C_{10}H_5(OH)$, sofort das entsprechende chinoide Anhydrid, das Naphthofuchson, $(C_6H_5)_2C:C_{10}H_5:O$, erhalten.

¹⁾ Nach Bistrzycki und Herbst, Baeyer und Villiger, Auwers und Schröter. Über diese Methoden der Fuchson-Darstellung und zwei neue Modifikationen derselben vergl. Graf Rostworowski, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1911, S. 27—37.

²⁾ B. **37**, 671 [1904]. ³⁾ Vergl. Ch. Z. **35**, 317 [1911].

⁴⁾ B. **44**, 865 [1911].

Dieses Analogon des *p*-Fuchsons läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in das entsprechende Diphenyl-oxynaphthyl-methan überführen, erweist sich dagegen als überraschend beständig beim Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge. Es wird von letzterer nur ganz allmählich gelöst, d. h. in Diphenyl-oxynaphthyl-carbinol übergeführt, während die Addition von Wasser an das Diphenyl-benzochino-methan schon vor sich geht, wenn man dieses mit der äquimolekularen Menge wäßrig-alkoholischer normaler Kalilauge aufkocht¹⁾. Diese Abweichung im Verhalten beider Chinoide wird indessen erklärlich im Sinne der Ausführungen von Willstätter und Parnas²⁾ über Benzochinon und α -Naphthochinon.

Während man früher geneigt war, das letztere als ein vollkommenes Analogon des ersteren zu betrachten, weisen diese Autoren auf eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen beiden Chinonen hin und sagen: »Die geringe Reaktionsfähigkeit von α - und β -Naphthochinon, d. h. die schwächere Tendenz, in das aromatische System überzugehen, führen wir darauf zurück, daß die an sich unbeständige Atomgruppierung von *p*- und *o*-Chinon gestützt wird (stabil gemacht wird) durch den aromatischen Kern, an den sie in *ortho*-Stellung angegliedert sind«.

Der Übergang eines Chinomethans in das zugehörige Oxycarbinol bedeutet ebenfalls die Umwandlung eines chinoiden in ein benzoides System, und man wird demnach auch in unserem Falle die geringe Tendenz zur Bildung des Oxycarbinols auf die erwähnte Stabilisierung des chinoiden Ringes zurückführen dürfen.

Übrigens zeigen auch die Substitutionsprodukte des Diphenyl-benzochino-methans eine sehr verschiedene Neigung, sich zu hydratisieren. Während sie bei diesem selbst so groß ist, daß sie seine Reindarstellung recht erschwert, scheinen einzelne Derivate, so das Aurin und die Rosolsäure, zur Wasseraufnahme überhaupt nicht befähigt. Nicht nur Substituenten im chinoiden Ring sind hierbei von Einfluß, sondern selbst solche in den beiden Benzolkernen.

Diese merkwürdigen Verhältnisse, zu deren Aufklärung ein ziemlich umfangreiches Material im hiesigen Laboratorium bereits gesammelt worden ist³⁾, sollen bei einer späteren Mitteilung erörtert werden.

Wie das *p*-Fuchson als Muttersubstanz der Triphenylcarbinol-Farbstoffe⁴⁾ aufgefaßt werden kann, so erscheint das Naphtho-fuch-

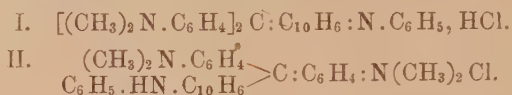
¹⁾ Bistrzycki und Herbst, B. **36**, 2337 [1903].

²⁾ B. **40**, 1406 [1907].

³⁾ Vergl. z. B. Bistrzycki, Verh. d. Schweiz. Naturf. Ges. **89**, 83 [1906].

⁴⁾ Bistrzycki u. Herbst, B. **36**, 2338 [1903]; Baeyer u. Villiger, B. **37**, 2856 [1904]; Baeyer, B. **40**, 3087 [1907]. Voraussetzung dafür ist, daß diese Farbstoffe chinoid konstituiert sind. Vergl. jedoch hiergegen Gebhard, J. pr. [2], **84**, 590 [1911]; Pfeiffer, A. **383**, 123 [1911], und besonders H. Kauffmann, B. **45**, 781 [1912].

son als Stammkörper der Diphenyl-naphthyl-carbinol-Farbstoffe, falls deren chinoider Kern der Naphthalinring ist. Das ist indessen fraglich. Diese Farbstoffe (vielleicht auch nur ein Teil derselben) könnten nämlich auch benzochinoid konstituiert sein, wie z. B. aus den folgenden beiden Formeln des Viktoriablauf B erhellt:

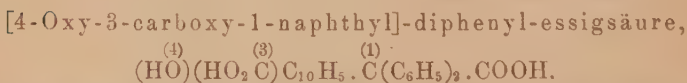


M. Nathansohn und P. Müller¹⁾, sowie Nietzki²⁾ und Roscoe-Schorlemmer-Brühl³⁾ formulieren es im Sinne des Schemas I, wogegen V. Meyer und Jacobson⁴⁾, sowie G. Schultz und Julius⁵⁾ die Formel II benutzen.

Ganz ähnlich wie die Benzilsäure, läßt sich auch die *p*₂-Tolilsäure mit 1-Oxy-2-naphthoesäure kondensieren⁶⁾. Das Reaktionsprodukt wurde in analoger Weise in *p*₂-Ditolyl-naphthochinomethan übergeführt. Dagegen gelang es zwar, die Diphenylenglykolsäure mit der Oxynaphthoesäure zu paaren⁷⁾, nicht aber, die entstandene Oxydicarbonsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zu entcarbonylieren, weshalb auf die geplante Darstellung eines Diphenyl-naphthochinomethans verzichtet werden mußte.

Experimenteller Teil.

Benzilsäure und 1-Oxy-2-naphthoesäure:



Eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochende Lösung von 12.1 g Benzilsäure (1 Mol.) und 10 g α -Oxy-naphthoesäure (1 Mol.)⁸⁾ in 500 ccm reinem Benzol wird allmählich mit 6.3 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 Mol.) versetzt und hierauf noch 30 Minuten im Sieden erhalten. Die anfangs rotbraune Farbe der Lösung wird dabei zunächst schwarzbraun, dann gräulich. Die gebildete Oxydicarbonsäure fällt, weil in Benzol wenig löslich, während des Kochens zum

¹⁾ B. **22**, 1900 [1889].

²⁾ Org. Farbstoffe, V. Aufl. [1906], S. 173.

³⁾ Lehrbuch, **3**, 935 [1896].

⁴⁾ Lehrbuch, II, **2**, 463 [1903].

⁵⁾ Tabell. Übers. d. künstl. org. Farbst., III. Aufl. [1897], S. 126.

⁶⁾ Vergl. Bistrzycki und Blaser, B. **41**, 692 [1908].

⁷⁾ Vergl. Bistrzycki und F. v. Weber, B. **43**, 2496 [1910].

⁸⁾ Steht kein reines Produkt zur Verfügung, so läßt sich die technische Säure nach Anschütz, Weber und Runkel (A. **346**, 361 [1906]) über ihr Ammoniumsalz bequem reinigen.

größten Teil aus. Der erkaltete Kolbeninhalt wird erst mit salzsäurehaltigem Wasser einige Male ausgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Dann wird die Benzolschicht samt der ausgeschiedenen Säure mit 65–70° warmer, etwa 10-proz. Sodalösung abermals wiederholt durchgeschüttelt, die alkalische Lösung abgelassen und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die ausfallende Oxydicarbonsäure (ca. 20 g = 93% der theoretischen Ausbeute) wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan abgepreßt und in gewöhnlichem Alkohol (von etwa 92 Gew.-Proz.), in dem sie recht schwer löslich ist, aufgelöst. Auf Zusatz von heißem Wasser krystallisiert sie in fast farblosen, mikroskopischen, meist rhombenförmigen, auch sechsseitigen Täfelchen. Da sich die Säure beim Schmelzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd [aus beiden Carboxylgruppen] zersetzt, wird ihr Schmelzpunkt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, verschieden hoch gefunden; meist liegt er bei 237–238°, doch wurde auch 240° beobachtet.

Die Säure ist in siedendem Eisessig sehr schwer löslich, noch schwerer in kochendem Toluol, fast unlöslich in Chloroform oder Äther.

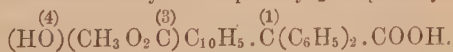
$C_{25}H_{18}O_5$. Ber. C 75.38, H 4.52¹⁾.

Gef. » 75.36, » 4.90.

Daß der Benzilsäurerest in die Parastellung zum Naphthol-Hydroxyl eingegriffen hat, ist nicht zu bezweifeln, da die Orthostellung besetzt ist und der Eintritt in den hydroxylfreien Kern kaum in Frage kommen dürfte. Mit dieser Annahme im Einklange steht die Überführbarkeit der Säure in ein Chinoid.

Aus einer heißen, hinlänglich konzentrierten Lösung der Säure in Soda krystallisiert das Natriumsalz auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung in mikroskopischen Warzen. Leichter noch läßt sich in analoger Weise das Ammoniumsalz mit Hilfe von Salmiaklösung aussalzen. Es krystallisiert in mikroskopischen, flachen Nadelchen von Wetzsteinform und kann (statt der Krystallisation) zur Reinigung der Säure dienen.

[4-Oxy-3-carbomethoxy-1-naphthyl]-diphenyl-essigsäure,



Ganz ähnlich der α -Oxynaphthoesäure, läßt sich auch ihr Methylester²⁾ mit der Benzilsäure kondensieren. Die erhaltene

¹⁾ Die Protokolle der Analysen sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der Dissertation von Zofja Zaleska-Mazurkiewicz, Freiburg (Schweiz), 1912.

²⁾ Schmitt und Burkard, B. 20, 2700 [1887]; vergl. E. Hübner, M. 15, 733 [1894].

Estersäure krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die nach starker Bräunung bei etwa 229° unter Gasentwicklung schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_5$. Ber. C 75.73, H 4.85.

Gef. » 75.63, » 5.26.

Auch hier kann man aus der heißen ammoniakalischen Lösung der Säure durch Salmiakzusatz das Ammoniumsalz in mikroskopischen Nadeln aussalzen.

Der Dimethylester der Säure wurde durch 5-stündiges Erhitzen derselben (2 g) mit Methyljodid (3.2 g) und einer Lösung von Kaliumhydroxyd (1.2 g) in Methylalkohol (10 ccm) auf 100° erhalten. Der rohe Ester wurde mit stark verdünnter Kalilauge digeriert und aus kochendem Methylalkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert.

Farblose, mikroskopische Täfelchen. Leicht löslich in siedendem Benzol. Krystallisiert daraus nach Hinzufügen von Ligroin in mikroskopischen Prismen. Schmp. 211—212°.

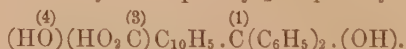
$C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2.OH$. Ber. C 76.06, H 5.16.

$C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2.OCH_3$. » » 76.36, » 5.45.

Gef. » 76.23, » 5.45.

Die Analyse¹⁾ gestattet keine sichere Entscheidung, ob ein Di- oder ein Trimethylderivat vorliegt. Da aber die analoge Ditolylsäure (s. unten) bei der gleichen Methylierung nur einen Dimethylester lieferte, wie die Methoxylbestimmung ergab, dürfte auch hier ein Dimethylester gebildet worden und das Naphtholhydroxyl unverändert geblieben sein. Ähnliches ist ja öfters beobachtet worden²⁾. Übrigens verläuft auch die Dimethylierung der α -Oxynaphthoesäure selbst nicht quantitativ³⁾.

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-carbinol,



Wird die oben beschriebene Dicarbonsäure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zerrieben, so geht sie langsam mit anfangs schwach violetter, allmählich sich vertiefender Farbe in Lösung. Eine Entwicklung von Kohlenoxyd erfolgt langsam schon bei 50—60°, wird aber erst bei 80—90° deutlich sichtbar. Ihr Optimum liegt bei ungefähr 110°. Bei der quantitativen Entcarbonylierung⁴⁾ wurde bis

¹⁾ Ausgeführt, wie alle Analysen dieser Arbeit, mit Bleichromat, wobei sehr oft etwas zuviel Kohlenstoff erhalten wird.

²⁾ Vergl. Tambor, B. 43, 1882 [1910].

³⁾ Näheres hierüber vergl. bei E. Hübner, M. 15, 734 [1894].

⁴⁾ Vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. 39, 63 [1906].

auf 150° erhitzt, wobei die schwefelsaure Lösung eine bräunlich-schwarze Farbe mit grünlichem Schimmer annahm.

$C_{25}H_{18}O_5 - CO$. Ber. CO 7.04. Gef. CO 5.44, 5.57.

Da nicht die berechnete Menge an Kohlenoxyd erhalten wurde, scheint es, daß ein Teil der Dicarbonsäure beim Erwärmen sulfoniert und damit der Entcarbonylierung entzogen worden war.

Bei der präparativen Wiederholung der Reaktion zur Gewinnung des Oxycarbinols aus der Dicarbonsäure wurde die Temperatur nur auf $50-60^{\circ}$ gehalten. Zur Verwendung gelangten 10 g [Oxy-carboxy-naphthyl]-diphenyl-essigsäure mit 100 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure. Als nach $2\frac{1}{2}-3$ Stunden kein Kohlenoxyd mehr entwich, wurde die dunkelrotviolette Lösung abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung in 1.5 l Wasser gegossen. Der ausgeschiedene, tief rote Niederschlag (8.2 g) wird mit Wasser gut ausgewaschen, auf Porzellan abgepreßt und aus kochender 75-proz. Essigsäure unter Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert, wobei wesentlich hellere, aber doch noch rötlich gefärbte, schimmernde Blättchen ausfallen. Durch Krystallisation aus Toluol gehen sie in nur noch gelblich gefärbte, mikroskopische, flache, oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigte Prismen über. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnen sie von etwa 135° an sich zu bräunen und färben sich dann allmählich so dunkel, daß die Beobachtung des Schmelzpunktes sehr erschwert wird; gewöhnlich tritt bei $196-198^{\circ}$ Zersetzung ein. Sehr konstant ist diese Temperatur aber nicht.

$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77.84, H 4.86.
Gef. » 77.81, 77.83, » 5.29, 5.36.

In siedendem Benzol, Toluol oder Chloroform ist die vorliegende Carbinolcarbonsäure schwer löslich, leicht dagegen, schon in der Kälte, in Alkohol oder Äther. Aus letzterem krystallisiert sie auf Ligroin-Zusatz in kleinen Prismen.

Ihr Ammoniumsalz, durch vorsichtige Zugabe von Salmiaklösung zu der warmen ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, krystallisiert in dichten Büscheln mikroskopischer Nadelchen.

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-methan,



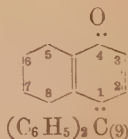
Zur Überführung der vorstehend beschriebenen Carbinol-carbonsäure in das entsprechende Methanderivat wird ihre Lösung (3 g) in 95-proz. Essigsäure (150 ccm) mit Zinkstaub (etwa 1.5 g) so lange gelinde gekocht, bis die anfangs tief rote Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von viel Wasser ein gelblicher Niederschlag (2.5 g) aus, der sofort abgesaugt werden muß, da er sich sonst bräunt. Am wenigsten gefärbt krystallisiert die Verbindung aus Benzol, in welchem sie allerdings sehr schwer löslich ist. Farblose, mikroskopische Täfelchen, die sich

unter starker Gasentwicklung und schwacher Gelbfärbung bei 207° zersetzen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird beim Zerreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwierig aufgenommen und zwar mit grünlicher Färbung, die beim Erwärmen in ein bräunliches Grün übergeht.

$C_{24}H_{18}O_3$. Ber. C 81.36, H 5.08.

Gef. » 81.09, » 5.28.

9.9-Diphenyl-1.4-naphthochino-methan ¹⁾
(*p*-Naphthofuchson),

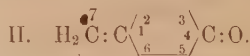
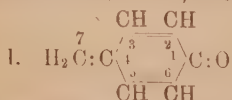


Es war zu erwarten, daß das [4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-carbinol beim Erhitzen Wasser und bei genügend hoher Temperatur auch Kohlendioxyd abspalten würde, um in Naphthofuchson überzugehen. Besondere Versuche ergaben, daß in der Tat beide Abspaltungen eintraten. Der Rückstand war aber nicht in krystallisierter Form zu erhalten.

Ohne besondere Schwierigkeiten gelangten wir dagegen zum Naphthofuchson, als 1 g des Carbinols (1 Mol.) mit 12 ccm $n/2$ -Kalilauge (etwas mehr als 2 Mol.) im Einschmelzrohr 1 Stunde lang auf 140—145° erhitzt wurde. Der Rohrinhalt stellte dann eine tief braune Schmelze vor, die fein gepulvert, mit stark verdünnter Kalilauge unter gelindem Anwärmen digeriert, mit Wasser gut ausgewaschen und in kochendem absolutem Alkohol aufgelöst wurde. Nach einigem Stehen fiel dann ein Niederschlag aus, der, makroskopisch betrachtet, ein Aggregat gelber Körnchen vorstellte. Unter dem Mikroskop erschienen diese als tief gelbe, zu konzentrischen Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 179°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0.65 g = 78 % der theoretischen Menge.

Bequemer läßt sich das Naphthofuchson erhalten durch etwa siebenstündiges Kochen der Oxycarbinolcarbonsäure (3 g = 1 Mol.)

¹⁾ Die für das Chinomethan von Bistrzycki und Herbst (B. 36, 2336 [1905]) gewählte Bezifferung I, die der der Chinole entspricht, ist von Stelzner (Fuchsonformel, B. 43, 3765 [1910]) in II abgeändert worden:



Da letztere Bezifferung sich in der Tat als zweckmäßiger erwiesen hat, adoptieren wir sie und haben ihr entsprechend das Naphthofuchson-Schema bezeichnet.

mit *n*-Kalilauge (18 cem = etwas mehr als 2 Mol.) am Rückflußkühler. Ausbeute 1.8 g = 72 %.

$C_{23}H_{16}O$. Ber. C 89.61, H 5.20.

Gef. » 89.43, 89.27, 89.24, » 5.36, 5.23, 5.36.

Ziemlich schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol, noch schwerer in Äther, ziemlich leicht dagegen in Benzol, noch leichter in Chloroform. Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe aufgenommen. Über das Verhalten gegen Alkali vergl. die Einleitung.

[4-Oxy-1-naphthyl]-diphenyl-methan, $(HO)C_{10}H_6 \cdot \overset{(4)}{CH}(\overset{(1)}{C_6H_5})_2$.

Kocht man eine Lösung des Naphthofuchsons in 95-prozentiger Essigsäure mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, so wird es zum entsprechenden Oxymethankörper reduziert, der sich aus der filtrierten erkaltenden Lösung in relativ großen, prismatischen Krystallen ausscheidet.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man ganz farblose, mikroskopische Prismen vom Schmp. 172°. Löslich in konzentrierter, warmer Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe.

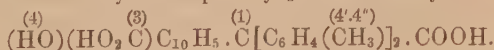
$C_{23}H_{18}O$. Ber. C 89.03, H 5.80.

Gef. » 88.61, » 5.93.

Wie der direkte Vergleich ergab, ist die Verbindung identisch mit dem Kondensationsprodukt, das Bistrzycki und Vlekke¹⁾ durch Paarung von Benzhydrol mit α -Naphthol mittels Zinntetrachlorid oder Zinkchlorid dargestellt haben. Letztere Bildungsweise stützt gleichfalls die für die Oxy-carboxy-diphenyl-essigsäure angenommene Stellung des Benzilsäurerestes in 4, da der Eingriff des Benzhydrolrestes gegenüber dem Naphtholhydroxyl in eine andere als die 4-Stellung äußerst unwahrscheinlich ist. Die 2-Stellung, die an sich auch in Betracht zu ziehen wäre, ist ausgeschlossen, weil ja die Verbindung auch aus der 1-Oxy-2-naphthoesäure darstellbar ist.

*p*₂-Tolilsäure und α -Oxy-naphthoesäure:

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-4'.4"-ditolyl-essigsäure,



Die Kondensation von Tolilsäure²⁾ mit α -Oxy-naphthoesäure wurde ganz so ausgeführt, wie die der Benzilsäure. Das in fast theoretischer

¹⁾ Vergl. Vlekke, Diss., Freiburg (Schweiz) 1906, S. 46, sowie Bistrzycki, B. 35, 3137 [1902]; 36, 3561 [1903].

²⁾ Gattermann, A. 347, 364 [1906]; Gisiger, B. 39, 3589 [1906].

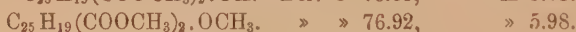
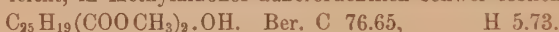
Ausbeute erhaltene Rohprodukt wird am besten aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen, die, an der Luft getrocknet, 1 Molekül Krystallalkohol enthalten.



Gef. » 73.43, » 6.14.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, nehmen sie, von etwa 205° beginnend, eine bräunliche Färbung an, die rasch dunkler wird. bis bei 216° Schmelzen unter Gasentwicklung eintritt. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in absolutem Alkohol, noch weniger in siedendem Toluol. In Natriumbicarbonatlösung erst beim Erwärmen löslich. Das gebildete Natriumsalz läßt sich durch Zusatz von Kochsalzlösung als feinkörniges Pulver aussalzen.

Der Dimethylester der Säure entsteht, wenn man 2 g derselben (1 Mol.) mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd (5 Mol.) in etwa 10 ccm Methylalkohol und mit 4 g Methyljodid (6 Mol.) im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der rohe Ester wurde gereinigt wie sein oben beschriebenes Analogon. Er krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, mikroskopischen, rhombenförmigen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen. In siedendem Benzol leicht, in Methylalkohol außerordentlich schwer löslich.



Gef. » 76.13, 76.44, » 5.87, 5.94.

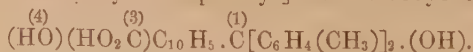
Die Analysen stimmen besser auf ein Dimethyl- als auf ein Trimethyl-derivat. Daß ersteres wirklich vorliegt, ergab eine Methoxylbestimmung nach Zeisel, die übrigens auffallend langsam vor sich ging.



Gef. » 13.59.

Gegen die angenommene Formel $(HO)(CH_3O_2C)C_{10}H_5.C[C_6H_4(CH_3)_2].COOCH_3$ könnte eingewendet werden, daß die Verbindung, trotz des freien Naphtholhydroxyls, in verdünnten Alkalilaugen unlöslich ist. Doch sind im Laufe der Zeit so viele alkalien unlösliche Kryptophenole bekannt geworden, daß dieser Einwand nicht durchschlagend ist.

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-4'.4''-ditolyl-carbinol,



Die Entcarbonylierung der ditolylierten Dicarbonsäure (5 g) mittels konzentrierter Schwefelsäure (50 ccm) verläuft erheblich leichter als die der diphenylierten Säure. Schon bei Zimmertemperatur ist Entwicklung von Kohlenoxyd sehr deutlich wahrnehmbar. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde die anfangs braunrote schwefelsaure Lösung 2½ Stunden lang auf 50—55° erwärmt, wobei sie sich dunkelrot färbte. Das durch Eingießen in Wasser (750 ccm) ausgeschiedene

rohe Carbinol ist tief rot gefärbt, geht aber durch Krystallisation aus Aceton + Wasser in fast farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln über. Diese enthalten lufttrocken ein Mol. Krystallwasser und schmelzen unter Zersetzung bei 116°, nachdem sie sich schon lange vorher braun gefärbt haben. Leicht löslich in kaltem Aceton oder Äther, ziemlich löslich in siedendem Benzol.



Gef. » 75.22, » 6.15.

9.9-Di-*p*-tolyl-1.4-naphthochino-methan [(*b,p*)₂-Dimethyl-⁽⁴⁾*p*-naphthofuchson¹⁾], $\text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]_2$.⁽⁹⁾

Die vorstehend beschriebene Oxycarbinolcarbonsäure ließ sich durch bloßes Kochen mit *n*-Kalilauge nicht in das gewünschte Dimethyl-naphthofuchson überführen, wohl aber durch 1½-stündiges Erhitzen mit der bimolekularen Menge ²⁾/₂-Kalilauge auf 135—145° im Rohr.

Das Rohprodukt (Ausbeute 83 % der berechneten Menge) wurde wieder fein zerrieben, mit sehr verdünnter, heißer Kalilauge digeriert, ausgewaschen und aus Aceton + Wasser umkrystallisiert. Braunorange Krystallaggregate, die unter dem Mikroskop als zu Büscheln vereinigte, tief gelbe, flache Nadeln mit abgerundeten Spitzen erscheinen. Sie schmelzen bei 165°, sind mäßig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Aceton, dagegen leicht in Chloroform. Die ätherische Lösung ist orangegelb gefärbt mit einem grünlichen Stich. Eine sehr verdünnte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlich-rot.

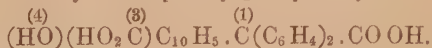


Gef. » 88.95, » 6.17.

Auch dieses Naphthofuchson erwies sich beim Kochen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge als auffallend beständig.

Diphenylen-glykolsäure und α -Oxy-naphthoesäure:

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenylen-essigsäure,



3 g Diphenylen-glykolsäure²⁾ (1 Mol.) und 2.5 g α -Oxy-naphthoesäure (1 Mol.) wurden in Benzollösung (100 ccm) unter Zusatz einer

¹⁾ Über die zweite Bezeichnung vergl. Baeyer und Villiger, B. **37**, :2856 [1904].

²⁾ Beim experimentellen Vergleich der verschiedenen Angaben über die Darstellung dieser Säure (vergl. B. **43**, 2497, Anm. 1 [1910]) hat sich die Vorschrift von Bistrzycki und F. v. Weber als die einfachste erwiesen, weshalb sie noch nachträglich wiedergegeben werden soll:

10 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon werden in einer Porzellanschale mit 90 ccm 10-prozentiger Natronlauge 1½ Stunden lang zum lebhaften

Mischung von 1.5 ccm Zinntetrachlorid ($1\frac{1}{4}$ Mol.) mit 10 ccm Benzol in derselben Weise kondensiert, wie oben für Benzilsäure angegeben. Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stunde. Dem Reaktionsgemisch wird die Dicarbonsäure schließlich durch Schütteln mit 5-prozentiger kalter¹⁾ Soda-lösung entzogen. Die durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure aus der alkalischen Lösung in fast theoretischer Ausbeute abgeschiedene rohe Säure wird zunächst nochmals umgefällt und hierauf aus Alkohol + Wasser wiederholt umkrystallisiert, was übrigens oft mit Schwierigkeiten verbunden ist. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz von etwa 170° an rot, wird aber bei steigender Temperatur wieder weiß und schmilzt unter Gasentwicklung gewöhnlich bei etwa 221° . Doch hängt auch in diesem Falle der Zersetzungspunkt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Er schwankte zwischen 213° und 223° . Schwer löslich in kochendem absolutem Alkohol oder Aceton, noch weniger in Toluol.

$C_{25}H_{16}O_5$. Ber. C 75.76, H 4.04.

Gef. » 75.46, » 4.38.

Aus den Lösungen der Säure in verdünnter Soda oder Ammoniak lassen sich die entsprechenden Salze durch Zusatz von konzentrierter Kochsalz-, bzw. Salmiaklösung aussalzen.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxydicarbonsäure mit tief grüner Farbe in Lösung. Eine schwache Gasentwicklung wird erst bei ziemlich hoher Temperatur bemerkbar. Gießt man die erkaltete Lösung in Wasser, so fällt kein Niederschlag aus; die gewünschte Carbinolcarbonsäure war also in dieser Weise nicht zu fassen.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

Sieden erhitzt unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers. Die so erhaltene, dunkelbraunrote Lösung wird von einer kleinen Menge eines unlöslichen Nebenproduktes abfiltriert, noch heiß mit 200–300 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Allmählich scheidet sich dann die Diphenylen-glykolsäure in gelblich gefärbten Krystallen ab. Einmal aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie fast farblose, glänzende Blättchen (7 g), die $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, welches sie durch Trocknen bei 80° leicht verlieren.

¹⁾ Heiße Sodalösung könnte in diesem Falle entcarboxylierend wirken. Vergl. Bistrzycki und F. v. Weber, B. **43**, 2498 [1910].

183. J. Gróh: Untersuchungen über die Existenz von Racemkörpern in flüssigem Zustande.

(Eingegangen am 6. April 1912.)

Trotz der Untersuchungen¹⁾, welche den Zweck hatten, festzustellen, ob eine oder die andere flüssige »Racemverbindung« tatsächlich die Racemverbindung bildet oder in die beiden Komponenten dissoziiert ist, haben wir doch keine beweiskräftigen Versuchsergebnisse über die Existenz der flüssigen Racemkörper.

Aus diesem Grunde war mein Streben — angeregt durch Hrn. Prof. Nernst — dahin gerichtet, zur Lösung dieser Frage Beobachtungsmaterial zu liefern.

Als Versuchskörper diente in jedem Falle traubensaures Methyl, welches sich in geschmolzenem Zustande befand. Diese Substanz hat sich darum als geeignet und interessant gezeigt, weil es ohne Zweifel feststeht, daß sie in festem Zustande einen Racemkörper bildet.

I. Da die Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Körper auffallend beeinflußt wird und bei verschiedenen krystallinischen Körpern sehr verschieden und für die einzelnen Verbindungen außerordentlich charakteristisch ist, erscheinen ihre Messungen für unsere Zwecke besonders geeignet²⁾. Dabei mußte ich eine besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit meiner Präparate verwenden. Die Reinheit kontrollierte ich natürlich durch Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit selbst. So fand ich, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit des von Kahlbaum gelieferten traubensauren Methyls bei 57° 15.7 mm betrug; während sie nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei derselben Temperatur 17.9 mm war. Weitere Reinigung erschien mir hiernach überflüssig. Den Schmelzpunkt des Körpers bestimmte ich zu 89°.

Die Reinigung des weinsauren Methyls bereitete bedeutend mehr Schwierigkeiten. Die käulliche, weiche, zusammenklebende Substanz wurde zuerst im Vakuum fraktioniert, destilliert und mit der mittleren Portion dieselbe Prozedur wiederholt. Das flüssige Destillat erstarrte nach dem Impfen zu einer harten krystallinischen Masse. Die Krystallisationsgeschwindigkeit war bei 25° 0.22 mm pro Minute. Die Substanz wurde dann dreimal aus Benzol umkrystallisiert und jedesmal die Krystallisationsgeschwindigkeit der erhaltenen

¹⁾ Ladenburg, B. **32**, 864, 1822, 2173 [1899], B. **44**, 676 [1911] und die dort vorkommende Literatur.

²⁾ F. A. Lidbury, Ph. Ch. **39**, 453.

Produkte gemessen. Die Resultate waren 2.4, 3.1, 3.5 mm pro Minute. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach dem dritten Umkrystallisieren bei 50°. Der Umstand, daß die Substanz noch immer etwas zusammenbackte, bewies, daß sie noch einen geringen Wassergehalt besaß, der sich durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure nicht entfernen ließ; trotzdem habe ich eine weitere Reinigung dieser Substanz nicht ausgeführt.

Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit von weinsaurem und traubensaurem Methyl und ihren Mischungen habe ich nach Vorschrift von Friedländer und Tammann¹⁾ in U-Röhren von 2 mm lichter Weite und 0.4 mm Wandstärke vorgenommen.

Leider konnte man die Messungen besonders in Bezug auf traubensaures Methyl nicht ideal durchführen, weil dasselbe, und in kleinerem Maßstabe auch die traubensaures Methyl enthaltenden Mischungen, große Neigung zu spontaner Krystallisation zeigte. Sie waren daher nur bis zu einem gewissen Grad unterkühlbar. Darum war es mir unmöglich, die Krystallisationsgeschwindigkeit des reinen traubensauren Methyls zwischen weiten Temperaturgrenzen zu untersuchen, was vielleicht gleichfalls dazu beigetragen hätte, Aufklärung über die Dissoziations- resp. Assoziationsverhältnisse des traubensauren Methyls zu geben²⁾. Ich denke, daß ich in Zukunft in dieser Richtung noch einiges werde erreichen können.

Im vorliegenden Falle konnte ich also nur Gelegenheit haben, die Krystallisationsgeschwindigkeit verschiedener Mischungen von *d*-weinsaurem Methyl und traubensaurem Methyl (resp. von *d*- und *l*-weinsaurem Methyl) zu bestimmen, wie erwähnt, bei mäßiger Unterkühlung. Trotzdem kann ich annehmen, daß ich in jedem Falle den Maximalwert der Krystallisationsgeschwindigkeit erreicht habe. Diese Werte habe ich in der beigelegten Figur (S. 1443) vereinigt.

Jeder meiner Werte ist der Mittelwert von mehreren Bestimmungen. Ich muß erwähnen, daß bei den verschiedenen Mischungen die wiederholten Messungen niemals so gut übereinstimmten, wie bei reinem weinsauren oder bei reinem traubensauren Methyl. Es ist sogar vorgekommen, daß ich bei ein und derselben Mischung abwechselnd zweierlei Resultate bekam (s. die Resultate über die 6.25 % und 43.75 % *l*-weinsaures Methyl enthaltenden Mischungen).

Die Resultate meiner Messungen und die durch Benutzung der fettgedruckten Zahlen hergestellte Kurve sind folgende:

¹⁾ Ph. Ch. 24, 152.

²⁾ Tammann: Über abnorme Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Van-Bemmelen-Festschrift, 1910, Seite 297—302.

Temperatur	K.-G.	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
100 % (reines) <i>d</i> -weinsaures Methyl		
35		3.21
30		3.50
25		3.48
15		1.79

6.26 % <i>l</i> + 93.75 % <i>d</i> -weins. Methyl		
25		0.21 (0.64)
15		0.21

12.5 % <i>l</i> + 87.5 % <i>d</i> -weins. Methyl		
45		0.28
35		0.32
25		0.26

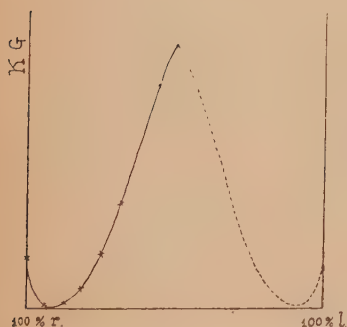
18.75 % <i>l</i> + 81.25 % <i>d</i> -weins. Methyl		
45		1.23
35		0.99

Temperatur	K.-G.	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
25 % <i>l</i> + 75 % <i>d</i> -weinsaures Methyl		
55		3.33
45		3.63
35		3.46

31.25 % <i>l</i> + 68.75 % <i>d</i> -weins. Methyl		
55		6.88
45		7.16

43.75 % <i>l</i> + 56.25 % <i>d</i> -weins. Methyl		
55		15.2 (7.18)
45		14.8

50 % <i>l</i> + 50 % <i>d</i> -weins. Methyl		
70		12.0
60		17.4
57		17.9
55		17.9



Die dargelegten Schwierigkeiten konnten zwar Einfluß haben auf die Genauigkeit einiger Zahlenwerte, auf die Form der Kurve aber auf keinen Fall.

Der Verlauf der Kurve ist gewiß bemerkenswert, gibt aber auf die aufgeworfene Frage keine unanfechtbare Antwort. Wenn wir nämlich annehmen, daß die Vereinigung der beiden Moleküle zu einem Racemmolekül langsam

vor sich geht, so bewiesen die Resultate allerdings, daß das traubensaure Methyl in flüssigem Zustande eine Racemverbindung bildet. Wenn sich aber die Moleküle mit großer Geschwindigkeit vereinigen können, so kann man aus diesen Resultaten auf unsere Frage keine Antwort finden.

II. Es war zu erwarten, daß die Frage durch die Anwendung des Eötvösschen Gesetzes am einfachsten zu lösen sei. Ich bestimmte daher die Oberflächenspannung des weinsauren und traubensauren Methyls (mit Capillare), des weiteren das spezi-

fische Gewicht bei 100° und 150° und berechnete aus diesen Daten den Temperaturkoeffizienten der Molekular-Oberflächenenergie.

Die Resultate meiner Messungen sind folgende:

	Weinsaures Methyl		Traubensaures Methyl	
	100° mm	150° mm	100° mm	150° mm
Capillare Steighöhe ($r = 0.1615$ mm)	36.9	33.1	37.2	33.6
Spez. Gewicht	1.246	1.191	1.247	1.193
Oberflächenspannung $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	3.80	3.26	3.83	3.13
Molekularoberflächenenergie $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. .	1019	900	1028	915
Temperaturkoeffizient der Molekular-Oberflächenenergie	2.37		2.26	

Bei der Berechnung der Molekular-Oberflächenenergie habe ich in beiden Fällen nur das einfache Molekulargewicht (178) benutzt.

Diese Resultate ergeben klar, daß das traubensaure Methyl bei den erwähnten Temperaturen dissoziiert ist.

III. Trotzdem der normale Wert des Temperaturkoeffizienten der Molekular-Oberflächenenergie zeigte, daß das traubensaure Methyl in seine Komponenten dissoziiert ist, war es nicht uninteressant, die Verdampfungswärme der beiden Substanzen zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Siedepunkte der Substanzen bei verschiedenen Drucken in dem von Roloff beschriebenen Apparat¹⁾; das benutzte Thermometer war in $\frac{1}{10}$ -Grade geteilt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

Traubensaures Methyl			Weinsaures Methyl		
Siedepunkt t	Druck (Hg mm) p		Siedepunkt t	Druck (Hg mm) p	
	beob.	ber.		beob.	ber.
156.4	14.6	14.59	158.9	15.6	15.58
158.2	15.7	15.79	162.4	18.2	18.17
159.2	(16.1)	16.40	166.9	22.2	22.06
159.9	16.9	17.00	169.2	24.5	24.32
161.6	18.2	18.29	171.2	26.6	26.50
164.1	(20.0)	20.34	174.0	29.9	29.74
167.2	23.2	23.18	—	—	—
170.8	26.9	26.90	—	—	—

Die Werte von p berechnete ich aus folgender Interpolationsformel

$$\log p = -\frac{A}{T} + B.$$

¹⁾ Ph. Ch. 11, 24.

A und B bestimmte ich zu $A = 3515$, $B = 9.35$ bei traubensaurem Methyl und $A = 3588$, $B = 9.50$ bei weinsaurem Methyl.

Die molekulare Verdampfungswärme ist

$$\lambda = RT^2 \frac{d \log p}{dT}.$$

Aus der Interpolationsformel erhalten wir

$$\frac{d \log p}{dT} = 2.3026 \frac{A}{T^2}.$$

Dies eingesetzt ergibt

$$\lambda = 2.3026 AR.$$

Nach dieser Formel ergab sich für weinsaures Methyl $\lambda = 16400$ cal, für traubensaures Methyl $\lambda = 16070$ cal.

Weil der Unterschied der beiden Werte von λ nicht außerhalb der Versuchsfehler liegt, so ist anzunehmen, daß beide Substanzen gleiches Molekulargewicht besitzen, das traubensaure Methyl also beim Siedepunkte in die beiden Komponenten dissoziiert ist¹⁾.

IV. Hr. Prof. Nernst hat meine Aufmerksamkeit auf eine weitere Methode gelenkt, welche auch dazu geeignet ist, die Lösung der aufgeworfenen Frage zu suchen. Diese Methode ist die folgende:

Man bringt den flüssigen inaktiven Körper in Berührung mit einer gesättigten Lösung desselben in einem Lösungsmittel, in dem sich der Körper nur wenig löst, bestimmt die Konzentration dieser Lösung, setzt dann eine kleine Menge einer der aktiven Komponenten hinzu und bestimmt nun einerseits die Verteilung der aktiven Komponente zwischen Lösung und flüssigem Körper, andererseits die Gesamtkonzentration der Lösung. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt, lassen sich aus folgenden Betrachtungen Schlüsse auf die Dissoziation des inaktiven Körpers ziehen.

Das Gleichgewicht ist in jedem Falle durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$(\overset{+}{R})(\bar{R}) = k_1 (\overset{+}{R}\bar{R}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

$$(\overset{+}{R}')(\bar{R}') = k' (\overset{+}{R}\bar{R}') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

$$(\overset{+}{R}\bar{R}) = k_2 (\overset{+}{R}\bar{R}').$$

In diesen Gleichungen bedeuten $(\overset{+}{R})$ und $(\bar{R})$ die Konzentration der Komponenten und $(\overset{+}{R}\bar{R})$ die Konzentration des nicht dissoziierten Racemkörpers in der Lösung, während die entsprechenden Konzentrationen in der geschmolzenen Phase $(\overset{+}{R}')$, $(\bar{R}')$ und $(\overset{+}{R}\bar{R}')$ sind.

¹⁾ Vergl. hierzu Nernst, Theoret. Chem, VI. Aufl. S. 277.

Wir können nun annehmen, daß die Dissoziation in der Lösung in jedem Falle eine vollständige oder nahezu vollständige ist.

Nehmen wir in der geschmolzenen Substanz geringe, mittlere oder vollständige Dissoziation an, so erhalten wir jedesmal eine andere Form für die Gleichung (α). Je nachdem die Versuche sich der einen oder andern Form von (α) anpassen, läßt sich ein Schluß ziehen auf die Dissoziation des untersuchten flüssigen Racemkörpers.

a) Wir nehmen an, daß die Dissoziation des flüssigen Racemkörpers sehr gering ist. Wenn wir nun zu dem System des flüssigen Teils und dessen gesättigter Lösung von der einen Komponente ein wenig hinzugeben, so wird sich der Wert von $(\bar{R} \bar{R})$ verringern nach dem Nernstschen Gesetze der Löslichkeitserniedrigung¹⁾. Wenn also die Konzentration der in Lösung befindlichen nicht dissoziierten Moleküle ursprünglich $L(\bar{R} \bar{R})$ war, so wird dieser Wert nach Hinzugabe der aktiven Komponente $L(\bar{R} \bar{R}) \frac{C-c}{C}$ sein, in welcher Formel C die Gesamtkonzentration des geschmolzenen Teils, c aber die Konzentration der hinzugegebenen Komponente bedeutet. Das Endresultat also

$$(\bar{R}) (\bar{R}) = k_1 L(\bar{R} \bar{R}) \frac{C-c}{C} \quad \dots \quad (I.)$$

b) Nimmt man für die Dissoziation größere Werte an, so erhalten wir die folgende Beziehung:

$$(\bar{R}) (\bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - (\bar{R})' - (\bar{R})'}{C_0}.$$

Beachten wir, daß

$$(\bar{R})' = (\bar{R})' = R,$$

so erhalten wir

$$(\bar{R}) (\bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - 2R}{C_0} \quad \dots \quad (y).$$

In dieser Gleichung ist R unbekannt, läßt sich aber aus der Gleichung β , die wir auch

$$(c + R) R = k' (C_0 - c - 2R)$$

schreiben können, berechnen. Also:

$$R = -\frac{c + 2k'}{2} \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k'(C_0 - c)}.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für R in (y) erhalten wir

$$(\bar{R} \bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 + 2k' \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k'(C_0 - c)}}{C_0} \quad \dots \quad (II).$$

c) Ist die Dissoziation des geschmolzenen Racemkörpers vollständig oder nahezu vollständig, so dürfen wir annehmen, daß bei Zugabe einer kleinen Menge des aktiven Körpers in dem Werte des $(\bar{R} \bar{R})'$ keine Änderung eintritt:

¹⁾ Nernst, Theor. Chem., V. Aufl. S. 149.

abermals betont: wenn das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. In diesem Falle ist die Form der Gleichung (β)

$$(\bar{R})'(\bar{R})' = \text{konst.},$$

infolgedessen unsere Gleichung (α)

$$(\bar{R})'(\bar{R})' = \text{konst.} \quad \dots \quad \text{(III).}$$

Die unter I--III abgeleiteten Gleichungen erfordern eine sehr genaue Bestimmung kleiner Konzentrationen; daher erwies sich das traubensaure Methyl für diese Versuche nicht geeignet, weil das weinsaure Methyl ein viel zu geringes Drehungsvermögen besitzt, als daß sich kleine Konzentrationen desselben durch Drehung der Polarisationsebene genau messen lassen könnten. Ein passendes Versuchsmaterial konnte ich leider vorläufig nicht finden. Das Aufsuchen einen passenden Körpers ist erschwert durch die vielen Anforderungen, die an ihn zu stellen sind. Denn es ist notwendig, daß der Racemkörper niedriger schmilzt, als das Lösungsmittel, in dem er nur wenig löslich sein darf, siedet; ferner muß sich der Racemkörper rein darstellen und in verdünnter Lösung leicht bestimmen lassen.

Zusammenfassung. Der Temperaturkoeffizient der Molekular-Oberflächenenergie und die Verdampfungswärme des traubensauren Methyls stimmte mit den entsprechenden Werten des weinsauren Methyls überein. Dieser Umstand dient uns als Beweis dafür, daß das traubensaure Methyl bei der angewandten Temperatur in seine aktiven Komponenten dissoziiert ist. Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit führen bei dieser Frage zu keinem entscheidenden Resultat.

Diese Versuche wurden auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Nernst im Physikalisch-chemischen Institut der Berliner Universität ausgeführt; dafür und für die wertvollen Ratschläge sage ich ihm meinen besten Dank. Auch Hrn. Prof. Marckwald bin ich wegen der freundlichen Unterstützung zu Dank verpflichtet.

**184. P. Rabe: Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle:
Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin
in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 4. April 1912.)

Im November 1910 zeigte ich, daß die von Pasteur entdeckte und von v. Miller und Rohde eingehender studierte Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin (Cinchotoxin) auch eine Bedeutung für Probleme der allgemeinen Chemie besitzt¹⁾. Denn ihre Geschwindigkeit

¹⁾ B. 43, 3308 [1910]. Eingegangen am 14. November 1910.

wird in ganz eigenartiger Weise durch Säuren »katalytisch« beeinflusst: sie steigt nämlich nicht, wie bei der Inversion des Rohrzuckers oder bei der Verseifung des Essigsäuremethylesters, sondern fällt mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.

Nach mehr als einem Jahre nimmt Hr. Biddle¹⁾ die Priorität dieser Erkenntnis für sich in Anspruch. Ich hätte

»scheinbar nicht bemerkt, daß dieselbe Beobachtung in einer der 42. allgemeinen Versammlung der »American Chemical Society« zu San Francisco am 15. Juli 1910 vorgelegten Mitteilung über »The Conversion of Quinine (or Cinchonine) into Quinotoxine (or Cinchotoxine)« von mir (Biddle) gemacht worden ist. Ein Auszug aus meiner Mitteilung findet sich in »Science« Bd. 32, S. 486 (vom 7. Oktober 1910] abgedruckt. Diese Beobachtung wurde also vier Monate früher von mir bekannt gegeben, als von Rabe.«

Hierauf habe ich zu erwidern:

1. Daß Hr. Biddle über die Aufklärung der sogenannten »Chininvergiftung« arbeitet, ist mir erst durch seinen Angriff in diesen Berichten bekannt geworden. Bis dahin konnte man es weder aus dem Chemischen Zentralblatt, noch aus der Cöthener Chemiker-Zeitung entnehmen.

2. Hr. Biddle hat anfangs eine andere Auffassung als ich vertreten. Da die »Science« nicht leicht zugänglich ist²⁾, so zitiere ich den Auszug seiner früheren Mitteilung wörtlich:

»As a possible explanation of the occasional toxicity of the chincona alkaloids, it is found that the formation of quinotoxine from quinine (so cinchotoxine from cinchonine) is determined largely by the action of certain organic acids as catalytic agents. In the presence of mineral acids at 100°, quinine shows no conversion to quinotoxine; while in the presence of many organic acids, partial conversion is effected in a few hours at temperatures as low as 30—35°, and appreciable conversion is shown on longer standing even at room temperature (18°). It consequently appears that under suitable conditions quinine may give rise to quinotoxine in the human system.

The reaction is of additional interest as presenting a case of catalysis by acids in which the change is apparently not affected by the hydrogen ion of the acid present.«

Hier werden also die Säuren nicht nach ihrer Dissoziationskonstante geordnet, sondern ganz unbestimmt gewisse organische Säuren Mineralsäuren gegenüber gestellt. Und zum Schluß heißt es ausdrücklich, daß die Umlagerung der Chinaalkaloide nicht durch das Wasserstoffion der gegenwärtigen Säure beeinflusst wird.

¹⁾ B. 45, 526 [1912]. Eingegangen am 1. Februar 1912.

²⁾ Ich habe mir die betreffende Nummer erst von Hrn. Biddle zuschicken lassen müssen.

Seitdem hat Biddle seine Ansicht geändert. Denn nunmehr schreibt er¹⁾:

»Die Geschwindigkeit der Umlagerung dieser Alkaloide steigt, wenn die Dissoziationskonstanten der angewandten Säuren sich vermindern«.

Schließlich möchte ich bei dieser Gelegenheit Hrn. Biddle noch darauf hinweisen, daß die von ihm untersuchte Veränderung²⁾ der Salzlösungen von Cinchonin und Chinin im Sonnenlicht schon von Pasteur³⁾ im Jahre 1853 beobachtet und erklärt wurde.

185. E. Wedekind und F. Paschke: Berichtigung zu unserer Arbeit über das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform⁴⁾.

(Eingegangen am 27. April 1912.)

Unseren kryoskopischen Messungen über die Assoziationerscheinungen quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform hatten wir die von P. Walden⁵⁾ dem einen von uns privatim mitgeteilte Gefrierkonstante $K = 151$ zugrunde gelegt. Hr. Prof. G. Bruni-Padua hatte nun die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die Gefrierkonstante des Bromoforms schon vor längerer Zeit von Ampola und Manuelli zu 144 bestimmt⁶⁾ wurde, und daß er diese Zahl durch neuere Messungen an sieben, in allen Medien sich normal verhaltenden Verbindungen bestätigen konnte. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß der Wert 151 durch einen konstanten Rechenfehler entstanden ist, den der betreffende Schüler Waldens seinerzeit gemacht hat⁷⁾.

Wir haben daher unsere Zahlen unter Benutzung der Konstante $K = 144$ umgerechnet; die neuen Werte sind die folgenden:

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,
($C_{17}H_{22}NBr$)₂. Ber. M 640. Gef. M 672.6 (704.8).

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,
($C_{17}H_{20}NBr$)₂. Ber. M 636. Gef. M 734.5 (765.1).

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid,
($C_{17}H_{22}NJ$)₂. Ber. M 733.6. Gef. M 750.3 (786).

¹⁾ B. **45**, 527 [1912]. ²⁾ B. **45**, 528 [1912]. ³⁾ C. r. **37**, 114 [1853].

⁴⁾ Vergl. B. **44**, 3072 [1911].

⁵⁾ Schon vor ca. 6 Jahren empfahl Hr. Prof. Walden Bromoform als kryoskopisches Lösungsmittel; vergl. Z. El. Ch. **12**, 515 [1906].

⁶⁾ Vergl. G. **25**, II, 91 [1895].

⁷⁾ Später hat auch Walden die Konstante 144 für kryoskopische Untersuchungen benutzt, vergl. Z. a. Ch. **68**, 318 [1907].

Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid,
(C₁₈H₂₄NJ)₂. Ber. M 761.6. Gef. M 703 (754).

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium-*d*-camphersulfonat,
(C₂₇H₃₅O₄NS)₂. Ber. M 942. Gef. M 919.3 (964).

Die früheren — mit der Gefrierkonstante $K = 151$ berechneten — Werte sind in Klammern beigelegt; wie man sieht, stimmen jetzt die Molekulargewichte der drei ersten Salze besser mit den für Doppelmole berechneten Zahlen überein als früher, während die beiden letzten Salze etwas größere Abweichungen zeigen.

Die kryoskopische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromides und die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen werden natürlich durch diese Berichtigung nicht berührt, da nur mit den beobachteten Depressionen operiert wurde.

Straßburg, im April 1912.

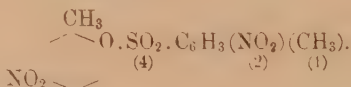
186. Frédéric Reverdin: Über Nitrierung des Toluol-*p*-sulfosäure-*o*-tolyl-esters; Berichtigung.

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Früher habe ich, in Gemeinschaft mit Crépieux¹⁾, als Toluol-*p*-sulfosäure-3.5-dinitro-*o*-tolylesters, Schmp. 108—109°, das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.52 auf den entsprechenden Ester beschrieben.

F. Ullmann und Shirang M. Sané²⁾ haben neuerdings eine Verbindung von derselben Zusammensetzung durch Esterifizierung des Dinitro-3.5-*o*-kresols dargestellt, welche höher schmilzt (164°) und von der unserigen verschieden ist.

Diese letzte Beobachtung ist richtig, denn aus neueren Experimenten geht hervor, daß die früher beschriebene Verbindung als *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure-5-mononitro-*o*-tolylester:



zu betrachten ist. Sie gibt bei der Verseifung mit 4-prozentiger, alkoholischer Kalilauge *o*-Mononitro-toluol-*p*-sulfosäure und Mononitro-5-*o*-kresol. Es bilden sich als Nebenprodukte bei dieser Nitrierung auch andere Nitroderivate; bei ihrer Verseifung erkennt man unter anderen die Anwesenheit des Mononitro-6-*o*-kresols durch seinen süßen Geschmack.

¹⁾ B. 35, 1444 [1902].

²⁾ B. 44, 3736 [1911].

Nächste Sitzung: Montag, 29. Januar 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 12. Februar 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 1.

(Im vorliegenden Hefte konnten aus drucktechnischen Gründen die Protokolle der Sitzungen vom 16. Dezember 1911, 6. Januar und 15. Januar 1912 erst am Schlusse dieses Hefts zum Abdruck kommen.)

	Seite		Seite
Mitteilungen:		13. Hantzsch, A. u. Voigt, Kurt, Über konjugierte <i>aci</i> -Nitro- körper	85
1. Clarke, F. W., Ostwald, W., Thorpe, T. E., Urbain, G., Jahresbericht des internatio- nalen Komitees der Atom- gewichte für 1912	1	14. Buchner, Eduard, Widerlegung der Ansichten C. Bülow's über die Pyrazolin-carbon- säuren	117
2. Planck, Max, Üb. neuere ther- modynam. Theorien. (Nernst- sches Wärmetheorem und Quan- ten-Hypothese.) (Vortrag)	5	15. Werner, A., Zur Kenntnis des asymm. Kobaltatoms. V.	121
3. Marchlewski, L., Zur Phyllo- xanthin-Frage [Vorl. Mittell.]	24	16. Möhlau, Richard, Beyschlag, H. u. Köhres, H., Zur Kennt- nis der Thiazine	131
4. Kefster, S. und Rupe, H., Die Reduktion der Semicar- bazone	26	17. Kelber, C. und Schwarz, A., Die Konstitution der Desaurine	137
5. Rupe, H. u. Oestreicher, E., Die Reduktion der Semicar- bazone und die Bildung einiger Oxy-triazole	30	18. Weinland, R. F. und Binder, Karl, Über die bei der Eisen- chlorid-Reaktion des Brenz- catechins in alkalischer Lösung auftretende Rotfärbung. I.	148
6. Ciamician, Giacomo u. Silber, P., Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autooxydationen. I.	38	19. Fries, K. und Pfaffendorf, W., Cumaran-dion, das Sauerstoff- Isologe des Isatins	154
7. Slator, Arthur, Über Diox- y-aceton als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung	43	20. Stoermer, R., Berichtigung zu meiner Arbeit: »Über das Analogon des Isatins in der Cumaron-Reihe, das Cumaran- dion«	162
8. Eorsche, W., Über die Reduk- tion mehrfach ungesättigter Ketone mit gekreuzten Doppel- bindungen nach der Methode von Paal	46	21. Traube, Wilhelm, Berichtigung	164
9. Benda, L., Über die Nitrlierung der Arsanilsäure	53	22. Obermiller, Jul., Eine letzte Erwiderung an Hrn. Holle- man bezüglich meiner Prio- rität	165
10. Sluiter, C. H., Das Phenyl- natriumcarbonat als Zwischen- produkt der Kolbeschen Sal- icylsäure-Synthese	59	23. Nierenstein, M., m Carbo- äthoxy-benzoesäure. (Berich- tigung)	167
11. Ruff, Otto u. Gersten, Ewald, Über das Triferro-carbid (Zementit) Fe₃C	63	Besondere Sitzung vom 16. Dezem- ber 1911	168
12. Busch, M., Konfigurationsbe- stimmung bei stereoisomeren Hydrazonen	73	Besondere Sitzung vom 6. Januar 1912	169
		Sitzung vom 15. Januar 1912	171
		Liste der am 1. Januar in die Reihe der ordentlichen Mitglie- der Übergetretenen	178

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Benda, L. 53.	Keßler, S. 26.	Schwarz, A. 137.
Beyschlag, H. 131.	Köhres, H. 131.	Silber, P. 33.
Binder, K. 148.	Marchlewski, L. 24.	Slator, A. 43.
Borsche, W. 46.	Mühlau, R. 131.	Sluiter, C. H. 59.
Buchner, E. 117.	Nierenstein, M. 167.	Stoermer, R. 162.
Busch, M. 73.	Oberrmiller, J. 165.	Thorpe, T. E. 1.
Ciamician, G. 38.	Oestreicher, E. 30.	Traube, W. 164.
Clarke, F. W. 1.	Ostwald, W. 1.	Urbain, G. 1.
Fries, K. 154.	Pfaffendorf, W. 154.	Voigt, K. 85.
Gersten, E. 63.	Planck, M. 5.	Weinland, R. F. 148.
Hantzsch, A. 85.	Ruff, O. 63.	Werner, A. 121.
Kelber, C. 137.	Rupe, H. 26, 30.	

Notizen für die Mitglieder:

Mit der C. F. Winter'schen Verlagsbuchhandlung (Leipzig) ist eine Vereinbarung getroffen worden, nach welcher den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft

J. Liebig's Annalen der Chemie

zu dem nachstehenden Vorzugspreise geliefert werden:

20 Mk. bei portofreier Zusendung im Inlande	} pro Gruppe (Deutschland und Österreich) } von 4 Bänden zu je 3 Heften,
21 Mk. bei portofreier Zusendung im Auslande	

während der Ladenpreis im Buchhandel 24 Mk. beträgt. Soeben hat eine neue Gruppe — Band 385—388 — zu erscheinen begonnen.

Die Bestellung geschieht durch Einzahlung des bezüglichen Betrages an den Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36, unter genauer Bezeichnung des Gewünschten und ausführlicher Angabe der Adresse des Bestellers.

Adressen-Veränderungen.

Das neue Mitglieder-Verzeichnis wird demnächst in Druck gegeben. Die Mitglieder werden daher gebeten, von Fehlern, welche sie im vorjährigen Mitglieder-Verzeichnis bemerkt und bisher noch nicht berichtet haben, die Geschäftsstelle der Gesellschaft, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4, **umgehend** in Kenntnis zu setzen.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Februar 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 26. Februar 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 2.

	Seite		Seite
Sitzung vom 29. Januar 1912	183	33. Borsche, W. u. Fiedler, A., Über 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol	270
Mitteilungen:		34. Stollé, R., Über die Darstellung und Reaktionen von Azo-acidyl- Verbindungen	273
24. Göschke, A. und Tambor, J., Synthese des Butins	186	35. Kehrman, F. und Löwy, L., Über das einfachste Thio- Pyrone	290
25. Leuchs, Hermann und Radu- lescu, Dan, Über die Dar- stellung und die Reaktionen des Bis- α -hydrindon-(β,β)-spi- rans	189	36. Pummerer, Rudolf und Dorf- müller, Gustav, Einiges über Iso-phthalanil	292
26. Leuchs, Hermann u. Brewster, J. F., Über Derivate und Ab- bauprodukte des Brucinolons und über die Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Iso- brucinolon und Glykolsäure. (XIV. Mitteilung über Strych- nos-Alkaloide.)	201	37. Pummerer, Rudolf, Über die Nichtexistenz von Pseudo-di- phenylenketon und über einen neuen roten Kohlenwasserstoff	294
27. Sievert, A. u. Jurisch, E., Platin, Rhodium und Wasser- stoff	221	38. Milobendzki, T., Tautomerie der Dialkyl-Phosphite	298
28. Hemptinne, A. de, Über die Synthese des Wasserstoffsuper- oxyds	230	39. Henrich, F., Taubert, G. und Birkner, H., Über Derivate des 4-Amido-oreins	303
29. Linden, T. van der, Über die Benzol-hexachloride und ihren Zerfall in Trichlor-benzole	231	40. Mannich, C. und Kuphal, R., Zur Kenntnis der Chloride von Aminosäuren	314
30. Fischer, Emil, Holzapfel, Ju- lius und Gwinner, Hans v., Über optisch-aktive Dialkyl- essigsäuren	247	41. Wohl, A. und Mylo, B., Über den Weinsäure-dialdehyd	322
31. Schulze, E. und Trier, G., Über das spezifische Drehungs- vermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutamin- saures Ammonium	257	42. Reverdin, Frédéric und Luc, A. de, Nitrierung der Acyl- derivate des <i>p</i> -Anisidins. II.	349
32. Wedekind, E. und Horst, C., Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vana- diums	262	43. Semmler, F. W. und Riese, Felix, Zur Kenntnis der Be- standteile ätherischer Öle. (Über weitere Derivate des natürlich vorkommenden »Ce- drens«.)	355
		44. Hantzsch, A., Zur Homochrom- isomerie der Methyl-phenyl- pikramide	360
		45. Holmberg, Bror, Über den Ortho-trithio-ameisensäureäthyl- ester	364
		46. Nierenstein, M., Über Luteo- säure (Berichtigung)	365
		Berichtigungen	366

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Birkner, H. 303.	Horst, C. 262.	Radulescu, D. 189.
Borsche, W. 270.	Jurisch, E. 221.	Reverdin, F. 349.
Brewster, J. F. 201.	Kehrmann, F. 290.	Risse, F. 355.
Dorf Müller, G. 292.	Kuphal, R. 314.	Schulze, E. 257.
Fiedler, A. 270.	Leuchs, H. 189, 201.	Semmler, F. W. 355.
Fischer, E. 247.	Linden, T. van der 231.	Sieverts, A. 221.
Göschke, A. 186.	Löwy, L. 290.	Stollé, R. 273.
Gwinner, H. v. 247.	Luc, A. de 349.	Tambor, J. 186.
Hantzsch, A. 360.	Mannich, C. 314.	Taubert, G. 303.
Hemptinne, A. de 330.	Milobendzki, T. 298.	Trier, G. 257.
Henrich, F. 303.	Mylo, B. 322.	Wedekind, E. 262.
Holmberg, B. 364.	Nierenstein, M. 365.	Wohl, A. 322.
Holzappel, J. 247.	Pammerer, R. 292, 294.	

Notizen für die Mitglieder:

Mit der C. F. Winter'schen Verlagsbuchhandlung (Leipzig) ist eine Vereinbarung getroffen worden, nach welcher den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft

J. Liebig's Annalen der Chemie

zu dem nachstehenden Vorzugspreise geliefert werden:

20 Mk. bei portofreier Zusendung im Inlande	} pro Gruppe von 4 Bänden zu je 3 Heften,
(Deutschland und Österreich)	
21 Mk. bei portofreier Zusendung im Auslande	

während der Ladenpreis im Buchhandel 24 Mk. beträgt. Soeben hat eine neue Gruppe — Band 385—388 — zu erscheinen begonnen.

Die Bestellung geschieht durch Einzahlung des bezüglichen Betrages an den Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36, unter genauer Bezeichnung des Gewünschten und ausführlicher Angabe der Adresse des Bestellers.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Februar 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 11. März 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 3.

	Seite		Seite
Sitzung vom 12. Februar 1912	367	57. Werner, A., Über Spiegelbild-	
Auszug aus dem Protokoll der		Isomerie bei Eisenverbindun-	
Sitzung des engeren Vorstands-		gen. [Vorläufige Mittell.]	433
Ausschusses vom 15. Januar 1912	369	58. Tafel, Julius, Eine Anomalie	
Mitteilungen:		bei der Acetessigester-Reduk-	
47. Ley, H. und Winkler, H.,		tion	437
Stereoisomerie bei isomeren		59. Grabowski, J. u. Marchlewski,	
Komplexsalzen. (Stereoisomere		L., Zur Hämopyrrol-Frage	453
Kobaltisalze der α -Amino-		60. Fischer, Emil u. Zach, Karl,	
säuren.)	372	Über neue Anhydride der Glu-	
48. Ley, H. und Floken, K., Über		ucose und Glucoside	456
innere Komplexsalze des Plati-		61. Fischer, Hans und Bartholo-	
nums und Chroms	377	mäus, E., Synthesen des Phyl-	
49. Wedekind, E., Über die Ver-		lopyrrols. Ein Beitrag zur	
wendung von Magnesiastäbchen		Hämopyrrol-Frage	466
an Stelle von Platindrähten		62. Zinke, Th. und Schütz, Fr.,	
bei analytischen Arbeiten	382	Über 1.4-Amino-naphthyl-mer-	
50. Braun, J. v. und Kraber, O.,		captan. I.	471
Synthesen in der fettaroma-		63. Wieland, Heinrich, Über Hy-	
tischen Reihe. III. (Amido-		drrierung und Dehydrrierung	484
säuren, Nitroverbindungen,		64. Wieland, Heinrich u. Roseeu,	
Aldehyde)	384	Alexander, Zur Kenntnis des	
51. Martin, Geoffrey, Dibenzyl-		Diphenyl-hydroxylamins	494
und Diphenyl-silicole und -sil-		65. Nierenstein, M., Beitrag zur	
cone	403	Kenntnis der Anthocyanine. II.	
52. Wislicenus, Wilhelm u. Penn-		Über ein anthocyanin-artiges	
dorf, Otto, Notiz über den		Oxydationsprodukt des Chrysin	499
Äthylester der Naphthalsäure	410	66. Staudinger, H. u. Kupfer, O.,	
53. Linden, v. d. T., Über die Addi-		Über Reaktionen des Methylens.	
tion von Chlor an Dichlor-		III. Diazomethan	501
benzole	411	67. Gerngroß, O., Über die Kon-	
54. Heller, Gustav, Umlagerung		densation von 5(4)-Methyl-	
eines Phloroglucin-Derivats in		imidazol mit Chloral	509
ein solches des Triketo-hexa-		68. Biddle, H. C., Über die Um-	
methylen. (II.)	418	lagerung von Cinchonin und	
55. Friedl, Franz, Über die Dar-		Chinin in ihre giftigen Iso-	
stellung von Nitro-pyridin	428	meren, Cinchotoxin und Chino-	
56. Emmert, Bruno, Über die		toxin	526
Elektrolyse von Dialkyl-oxyä-		69. Bülow, Carl, Über die Kon-	
thyl-phenyl-ammoniumjodiden		stitution der sogenannten Pyra-	
und über einige Homologe des		zolin-carbonsäuren Ed. Buch-	
Cholins	430	ners. Eine Erwiderung	528
		70. Nierenstein, M., Über die Bil-	
		dung von Gallamid aus Ace-	
		tyl-tannin	533

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bartholomäus, E. 466.	Heller, G. 418.	Staudinger, H. 501.
Biddle, H. C. 526.	Kruber, O. 384.	Tafel, J. 437.
Braun, J. v. 384.	Kupfer, O. 501.	Wedekind, E. 382.
Bülow, C. 528.	Ley, H. 372, 377.	Werner, A. 433.
Emmert, B. 430.	Linden, T. v. d. 411.	Wieland, H. 484, 494.
Ficken, K. 377.	Marchlewski, L. 453.	Winkler, H. 372.
Fischer, E. 456.	Martin, G. 403.	Wislicenus, W. 410.
Fischer, H. 466.	Nierenstein, M. 499, 533.	Zach, K. 456.
Friedl, F. 428.	Penndorf, O. 410.	Zincke, Th. 471.
Gerngroß, O. 508.	Roseen, A. 494.	
Grabowski, J. 453.	Schütz, Fr. 471.	

Notiz für die Mitglieder:

Die Herren

Mitarbeiter der „Berichte“

bitte ich, für die Darlegung ihrer Resultate die

knappste Form

zu wählen. Nur bei Beachtung dieser durch die Verhältnisse dringend gebotenen Bitte kann unverzügter Abdruck der Manuskripte — falls deren Gegenstand zur Aufnahme in die »Berichte« überhaupt geeignet erscheint — erwartet werden.

 Geschäftsordnung der Redaktion und Publikationskommission, sowie Mitteilungen über zweckmäßige Abfassung der Manuskripte etc. haben — auf rotem Papier gedruckt — dem ersten Hefte der diesjährigen »Berichte« beigegeben.

R. Pschorr, Redakteur der »Berichte«.

Alle Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft werden gebeten, in ihren Kreisen für die

Werbung neuer Mitglieder

zu wirken. Wahlformulare zur Vereinfachung der Vorschläge werden von der unterzeichneten Geschäftsstelle auf Wunsch zugesandt.

Berlin W. 10, Sigismundstr. 4.

**Die Geschäftsstelle
der Deutschen Chemischen Gesellschaft.**

Nächste Sitzung: Montag, 11. März 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 25. März 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 4.

	Seite		Seite
Sitzung vom 26. Februar 1912	535	81. Borsche, W., Über die Reduktion einiger mehrfach ungesättigter Säuren nach der Methode von Paal	620
Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 10. Februar 1912	538	82. Bjelouss, E., Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthylacrolein und über die Herstellung einiger Diolefine, Olefine und gesättigter sekundärer Alkohole	625
Mitteilungen:		83. Kappeler, H., Über die Sulfurierung von β -Nitronaphthalin	633
71. Anschütz, Richard, Über Loschmidtsgraphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzoltheorie	539	84. Zincke, Th. und Schütz, Fr., Über 1.4-Amido-naphthylmercaptan. II.	636
72. Hantzsch, A., Die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene	553	85. Mylo, B., Über den Dichloraldehyd und die Bildung von Vinylacetaten aus den Bromacetaldehyden	645
73. Hantzsch, A., Absorptions- und Refraktionsmethode in Bezug auf den Acetessigester	559	86. Odén, Sven, Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnum-Torfes	651
74. Simonis, H. u. Kirschten, C., Über dithalogenierte Indone	567	87. Emmert, Bruno u. Herterlich, August, Über die elektrolytische Reduktion von Chelidamsäure zu 4-Oxy-piperidin-2.6-dicarbonensäure	661
75. Zeigmondy, R., Wilke-Dörfurt, E. u. Galecki, A. v., Anwendung der Ultrafiltration in der analytischen Chemie	579	88. Heller, Gustav, Über die Friedel-Craftsche Reaktion. II.	665
76. Marschalk, Charles, Überführung des Oxindols in Isocumaranon	582	89. Heller, Gustav, Über 1.4-Oxy-naphthoesäure	674
77. Binz, A. und Schädel, K., Theorie der Indigoküpe	586	90. Wieland, Heinrich, Zur Verbrennung des Kohlenoxyds	679
78. Jannasch, Paul und Routala, Oskar, Über die quantitative Trennung des Kupfers von Arsen, Aluminium, Zink, Wolfram und Zinn in natronalkalischer Rohrzuckerlösung durch Wasserstoffperoxyd. [Vorläufige Mitteilung]	598	91. Wieland, Heinrich, Über die katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure. [Vorläufige Mitteilung]	685
79. Jannasch, P., Über die Verwendung eines Gemenges von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd bei analytischen Untersuchungen	605	92. Ullmann, Fritz und Minajeff, Wassily, Über die Einwirkung von Kupfer auf Chlor-anthrachinone. (18. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers)	687
80. Levene, P. A. und La Forge, F. B., Über die Hefenucleinsäure. V. Die Struktur der Pyrimidin-nucleoside	608		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Auschütz, R. 539.	Jannasch, F. 598, 605.	Routala, O. 598.
Binz, A. 586.	Kappeler, H. 633.	Schädel, K. 586.
Bjelouss, E. 625.	Kirschten, C. 567.	Schütz, Fr. 636.
Borsche, W. 620.	La Forge, F. B. 608.	Simonis, H. 567.
Emmert, B. 661.	Levene, P. A. 608.	Ullmann, F. 687.
Galecki, A. v. 579.	Marschalk, Ch. 582.	Wieland, H. 679, 685.
Hantzsch, A. 553, 559.	Minajeff, W. 687.	Wilke-Dörfurt, E. 579.
Heller, G. 665, 674.	Mylo, B. 645.	Zincke, Th. 636.
Herterich, A. 661.	Odén, S. 651.	Zsigmondy, R. 579.

Notizen für die Mitglieder:

Mit der C. F. Winter'schen Verlagsbuchhandlung (Leipzig) ist eine Vereinbarung getroffen worden, nach welcher den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft

J. Liebig's Annalen der Chemie

zu dem nachstehenden Vorzugspreise geliefert werden:

20 Mk. bei portofreier Zusendung im Inlande	} pro Gruppe von 4 Bänden zu je 3 Heften,
(Deutschland und Österreich)	
21 Mk. bei portofreier Zusendung im Auslande	

während der Ladenpreis im Buchhandel 24 Mk. beträgt. Soeben hat eine neue Gruppe — Band 385—388 — zu erscheinen begonnen.

Die Bestellung geschieht durch Einzahlung des bezüglichen Betrages an den Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36, unter genauer Bezeichnung des Gewünschten und ausführlicher Angabe der Adresse des Bestellers.

Für das am **20. April** erscheinende Heft 6 der „**Berichte**“ muß in Rücksicht auf die Osterfeiertage die **Einsendung der Manuskripte** bei der Redaktion bis **Sonabend, den 30. März früh**, die **Rücksendung der Korrekturen** an die Druckerei bis **Sonabend, den 13. April früh** erfolgen.

R. Pschorr,
Redakteur der »Berichte«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. März 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 22. April 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 5.

	Seite		Seite
Sitzung vom 11. März 1912	691	102. Semmler, F. W. u. Mayer, Erwin W., Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpen-Reihe, Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$)	786
I. Geschäftsbericht des Vorstandes über das Jahr 1911	694	103. Heller, Gustav, Über anomale Friedel-Craftssche Reaktionen	792
II. Netto-Bilanz nebst Gewinn- und Verlust-Konto der Deutschen Chemischen Gesellschaft per 31. Dezember 1911	701	104. Darapsky, August, Über die Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners	797
III. Vorschläge des Vorstandes für die Vorstands-Ergänzungen wahlen	706	105. Mettler, C., Zur Kenntnis der [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure: ihre Umwandlung in Tetrachlor-fluorescein und in Anthrachinon-derivate	800
Mitteilungen:		106. Reich, Siegmund, Über den 2.6-Dinitro-benzaldehyd	804
93. Bygdén, Artur, Über einige neue Silicium-kohlenwasserstoffe	707	107. Harries, C., Neues über das $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien	809
94. Gabriel, S., Reduktion von Acylderivaten des o-Nitrobenzylamins	713	108. Marchlewski, L. u. Robel, J., Über das α -Phyllohämin und die Formel des α -Phylloporphyrins	816
95. Raske, Karl, Über die Einwirkung von Cyanammonium resp. Cyankalium und Chlorammonium auf gechlorte Aldehyde	725	109. Gutmann, A., Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazverbindungen	821
96. Scholtz, M., Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin	734	110. Ullmann, Irma u. Fritz, Über Thio-diphenylamine der Anthrachinon-Reihe. (Vorläufige Mitteilung)	832
97. Claas, M., Über Sulfazofarbstoffe	747	111. Novák, J., Über Alkylierung von Aminosäuren mit Dialkylsulfaten	834
98. Ehrlich, P. u. Berthelm, A., Über das salzsaure 3.8'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol und seine nächsten Verwandten	756	112. Fischer, Franz und Wolf, Max, Bemerkung zu der Notiz des Hrn. de Hempinne »Über die Synthese des Wasserstoffsuperoxyds«	851
99. Kauffmann, Hugo u. Pannwitz, Paul, Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole. III.	766	Berichtigung	852
100. Kauffmann, Hugo und de Pay, Albrecht, Über das p-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon	776		
101. Kauffmann, Hugo, Über die Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe	781		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Berthelm, A. 756.
Bygdén, A. 707.
Claas, M. 747.
Darapsky, A. 797.
Ehrlich, P. 756.
Fischer, F. 851.
Gabriel, S. 713.
Gutmann, A. 821.
Harries, C. 809.

Heller, G. 792.
Kauffmann, H. 766, 776,
781.
Marchlewski, L. 816.
Mayer, E. W. 786.
Mettler, C. 800.
Novák, J. 834.
Pannwitz, P. 766.
de Pay, A. 776.

Raske, K. 725.
Reich, S. 804.
Robel, J. 816.
Scholtz, M. 734.
Semmler, F. W. 786.
Uilmann, I. u. F. 832.
Wolf, M. 851.

Notizen für die Mitglieder:

Ältere Jahrgänge der „Berichte“.

Bis auf weiteres werden den Mitgliedern der Gesellschaft die älteren **Jahrgänge** der »**Berichte**« zu den folgenden Preisen überlassen, welche die Kosten für Verpackung und Porto miteinschließen:

		Innerhalb Europas, exkl. Rußland	Für Rußland und außereuropäische Länder
		<i>M</i>	<i>M</i>
Jahrgang	1879, 1881, 1884—1898	je 10	11
„	1902, 1903 und 1904	je 15	16,50
„	1905—1911	je 25	27,50
Serie	1884—1905	250	275
„	1902—1904	30	33

Die Reflektanten werden gebeten, den erforderlichen Betrag — unter genauer Bezeichnung des Gewünschten — an den **Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Herrn Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36**, einzusenden, worauf die Expedition alsbald erfolgen wird.

Für das am **20. April** erscheinende Heft 6 der „**Berichte**“ muß in Rücksicht auf die Osterfeiertage die **Einsendung der Manuskripte** bei der Redaktion bis **Sonnabend, den 30. März früh**, die **Rücksendung der Korrekturen** an die Druckerei bis **Sonnabend, den 13. April früh** erfolgen.

R. Pschorr,
Redakteur der »**Berichte**«.

Nächste Sitzung: Montag, 22. April 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 6.

	Seite		Seite
Sitzung vom 25. März 1912 . . .	858	gen als erste Reaktions-	
Mitteilungen:		stufen II.	899
113. Freund, Martin u. Shibata,		123. Fischer, Emil u. Heß, Kurt,	
Keita, Über das Bi-hydro-		Verbindungen einiger Zucker-	
hydrastinin, ein Beitrag zur		derivate mit Methyl-mag-	
Stereochemie stickstoffhal-		nesiumjodid	913
tiger Verbindungen	855	124. Fischer, Emil u. Freuden-	
114. Orechhoff, Alex. und Kono-		berg, Karl, Über das Tannin	
waloff, R., Zur Kenntnis der		und die Synthese ähnlicher	
ungesättigten Verbindungen.		Stoffe	915
I. Mitteilung: Über die Ab-		125. Harries, C., Zur Kenntnis	
spaltung von Chlorwasser-		der Bestandteile des Ozons	986
stoff aus unsymmetrischen		126. Feist, Franz, Die Konden-	
Carbinolchloriden	861	sationsprodukte des Chlorals	
115. Werner, A., Über Spiegel-		mit Säureamiden	945
bildisomerie bei Chromver-		127. Auwers, K., Über die Ab-	
bindungen. II.	865	sorptions- und die Refrak-	
116. Warunis, Theodor, St., Über		tionsmethode	963
die Bestimmung des Schwefels		128. Auwers, K., Weiteres über	
in unlöslichen Sulfiden . .	869	die C-Acylderivate der 2-	
117. Fiske, A. H., Eine neue		Oxy-cumarone	976
Silberspirale zur Verwen-		129. Auwers, K., Über Darstellung	
dung bei der organischen		von O-Alkyl- und C-Alkyl-	
Elementaranalyse	870	Derivaten	994
118. Jackson, Loring, C. und		130. Holmberg, Bror, Über optisch-	
Bolton, E. K., Über Octojod-		aktive Methyl-phenyl-car-	
chinhydron	871	binole	997
119. Diels, Otto und Wagner,		131. Voswinkel, Hugo, Über eine	
Alfred, Über Benzoyl-cyana-		neue Synthese des Hordenins	1004
mid und eine Synthese des		132. Ehrlich, Felix u. Plitschi-	
Benzoylen-harnstoffs (Diketo-		muka, P., Überführung von	
tetrahydro-chinazolin) aus		Aminen in Alkohole durch	
o-Nitrobenzoyl-cyanamid .	874	Hefe- und Schimmelpilze .	1006
120. Ehrlich, Felix, Über Tryp-		133. Wilke-Dörfort, Ernst und	
tophol (β -Indolyl-äthylalko-		Heyne, Gerhard, Über Dop-	
hol), ein neues Gärprodukt		pelsalze der Chloride von	
der Hefe aus Aminosäuren	883	Rubidium und Caesium mit	
121. Schmidlin, Julius und von		Eisenchlorür	1012
Escher, Robert, Hexahydro-		134. Claasz, M., Der Thionylindigo	1015
triphenylmethan und seine		135. Curtius, Th. u. Bookmühl,	
Derivate	889	August, Azidomethyl-ure-	
122. Schmidlin, Julius u. Lang,		than aus Azido-essigsäure .	1033
Rudolf, Molekülverbindun-			

	Seite		Seite
136. Curtius, Th. und Franzen, Hans, Über das Hydrazid und Azid der α - und β -Azido-propionsäure . . .	1037	142. Fischer, O. und Hepp, E., Über die Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf <i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin . .	1108
137. Curtius, Th. und Giuliani, Wilhelm, Über das Hydrazid und Azid der γ -Azido-buttersäure . . .	1045	143. Mayer, Fritz, Aufbau von Phenanthrenchinonen . .	110
138. Curtius, Th. und Hartmann, Friedrich, Über das Hydrazid und Azid der Azido-bernsteinsäure . . .	1050	144. Weinland, R. F., u. Binder, Karl, Über die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins. II. Über violette Eisenbrenzcatechin-Verbindungen . .	1113
139. Curtius, Th., Hydrolytische Spaltungen in den Azidosäuren, Azidosäure-aziden und Azido-urethanen (Bildung von Azidoalkyl-aminbasen)	1057	145. Langheld, K., Über Ester und Amide der Phosphorsäure. III. Über Dioxyceton- und Fructose-phosphorsäure . . .	1125
140. Fischer, O. und Neber, P., Beitrag zum Verhalten der Monohalogen-aniline, besonders der <i>ortho</i> -Halogen-Verbindungen . . .	1093	146. Madelung, W., Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I. . .	1128
141. Fischer, O., Zur Kenntnis der Nitrosamin-Umlagerung mit Bromwasserstoff . .	1098	147. Witt, Otto, N. u. Kopetschni, Eduard, Studien über Abkömmlinge des Azobenzols	1134
		148. Manchot, Wilhelm, Über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Flußsäure . .	1154

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Auwers, K. 963, 976, 994.	Franzen, H. 1037.	Madelung, W. 1128.
Binder, K. 1113.	Freudenberg, K. 915.	Manchot, W. 1154.
Bockmühl, A. 1038.	Freund, M. 855.	Mayer, F. 1105.
Bolton, E. K. 871.	Giulini, W. 1045.	Neber, P. 1093.
Claasz, M. 1015.	Harries, O. 936.	Orechoff, A. 861.
Curtius, Th. 1033, 1037, 1045, 1050, 1057.	Hartmann, F. 1050.	Pistschimuka, P. 1006.
Diels, O. 874.	Hepp, E. 1108.	Schmidlin, J. 889, 899
Ehrlich, F. 883, 1006.	Heß, K. 912.	Shibata, K. 855.
Escher, R. v. 889.	Heyne, G. 1012.	Voswinkel, H. 1004.
Feist, F. 945.	Holmberg, B. 997.	Wagner, A. 874.
Fischer, E. 912, 915.	Jackson, L. O. 871.	Warunis, Th., St. 869.
Fischer, O. 1098, 1098, 1108.	Konowaloff, R. 861.	Weinland, R. F. 1113.
Fiske, A. H. 870.	Kopetschni, E. 1134.	Werner, A. 865.
	Lang, R. 899.	Wilke-Dürfurt, E. 1012
	Langheld, K. 1125.	Witt, O. N. 1134.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1912, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 10. Juni 1912, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 7.

	Seite		Seite
Generalversammlung vom 22. April 1912	1155	Weerth, Fritz, Über Gallo-carbonsäure	1242
Sitzung vom 22. April 1912	1162	158. Braun, J. v., Deutsch, H. und Schmatloch, A., Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion	1246
Mitteilungen:		159. Braun, J. v. u. Kirschbaum, G., Die Chlorphosphor-Aufspaltung des Skatol-Ringes	1268
149. Baudisch, Oskar u. Karzeff, Nikolaus, Über <i>o</i> -Nitrosophenol	1164	160. Braun, J. v. u. Deutsch, H., Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Homologen des Benzylchlorids	1267
150. Freund, Martin u. Fleischer, Karl, Über die Konstitution des Isonarkotins und die Synthese hochmolekularer Derivate des Narkotins	1171	161. Braun, J. v., Zur Kenntnis der cyclischen Imine. V. Über das Dihydro <i>p</i> -Indol und das <i>p</i> -Indol	1274
151. Freund, Martin und Daube, Adolf, Über das »Methylen-di-hydrokotarnin«	1183	162. Kostytschew, S., Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Zuckergärung. [Vorl. Mitteilung]	1289
152. Liebermann, C., Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe	1186	163. Tschugaeff, L. und Fomin, W., Über isomere Thujylalkohole und Thujene	1293
153. Liebermann, C. und Herrmuth, E., Über Derivate des 3.4.6.8'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyls	1218	164. Wedekind, E. und Ney, F., Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischem Kohlenstoff. II.	1298
154. Werner, A., Über Spiegelbildisomerie bei Rhodium-Verbindungen. I.	1228	165. Fischer, Hans und Bartholomäus, E., Gewinnung von Phonopyrrol-carbonsäure aus Hämin	1315
155. Göschke, A. u. Tambor, J., Zur Kenntnis des Phloroglucins	1237	166. Windaus, A., Über das Verhalten einiger Abbauprodukte des Cholesterins beim Erhitzen	1319
156. Pistermann, A. u. Tambor, J., Synthese des <i>o</i> -Oxyflavons (2'-Oxyflavons)	1289		
157. Voswinkel, Hugo und de			

- | | Seite | | Seite |
|--|-------|--|-------|
| 167. Ephraim, Fritz, Über die Natur der Nebenvalenzen. Erste Mitteilung: Metallammoniak-Verbindungen | 1322 | Bestandteile ätherischer Öle. (I. Pseudocedrol, ein physikalisch isomeres des Cedrols. II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole. III. Tetrahydro-caryophyllen) | 1384 |
| 168. Rügheimer, L. u. Ritter, G., Über [β -Benzylimino-propyl]-methyl-keton — ein Beitrag zur Kenntnis der Keto-Enol-Isomerie | 1332 | 178. Hofmann, K. A. u. Biesalski, E., Beiträge zur Kenntnis der Amidosulfonsäure | 1394 |
| 169. Rügheimer, L. u. Ritter, G., Über 3-Methoxy-4.5-methylendioxy-benzylamin | 1340 | 179. Rupe, H. u. Kerkovins, W., Die Menthylester der α -Phenyl-hydrozimtsäure | 1398 |
| 170. Prandtl, Wilhelm u. Manz, Hermann, Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd. Hrsg. Wilhelm Manchot zur Antwort | 1343 | 180. Kaufmann, Adolf u. Vonderwahl, Ernst, Konstitution, Synthese und Abbau der Cyanine. (II. Mitteilung über Chinolinfarbstoffe) | 1404 |
| 171. Schmidlin, Julius u. Garcia-Banús, Antonio, Selbstreduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung | 1344 | 181. Brecht, J., Über <i>cis-trans</i> -Camphersäurediamid, Chlorcamphernitrilsäure und Camphersäuredinitril | 1419 |
| 172. Knorr, Ludwig u. Hartmann, Walter, Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids. XXIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr | 1350 | 182. Zaleska-Mazurkiewicz, Z. u. Bistrzycki, A., Synthese des 9.9-Diphenyl-1.4-naphthochinon-methans (<i>p</i> -Naphthofuchsons) und verwandter Verbindungen | 1429 |
| 173. Knorr, Ludwig u. Hartmann, Walter, Methode zur Darstellung von Äthern des Pseudokodeins. XXIV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr | 1354 | 183. Gröh, J., Untersuchungen über die Existenz von Racemkörpern in flüssigem Zustande | 1441 |
| 174. Frey, M., Über Dichlorchinizarine | 1358 | 184. Rabe, P., Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle: Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin | 1447 |
| 175. Ruff, Otto und Treidel, Oskar, Über neue Titan-Verbindungen (Titanstickstoff u. a.) | 1364 | 185. Wedekind, E. u. Paschke, F., Berichtigung zu unserer Arbeit über das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsätze in Bromoform | 1449 |
| 176. Fichter, Fr. und Wenk, Walter, Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen | 1373 | 186. Reverdin, Frédéric, Über Nitrierung des Toluol- <i>p</i> -sulfosäure- <i>o</i> -tolyl-esters; Berichtigung | 1450 |
| 177. Semmler, F. W. u. Mayer, Erwin W., Zur Kenntnis der | | | |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

- | | | |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| Bartholomäus, E. 1315. | Hartmann, W. 1350, 1354. | Ritter, G. 1332, 1340. |
| Baudisch, O. 1164. | Herrmuth, E. 1218. | Rüghelmer, L. 1332, 1340. |
| Biesalski, E. 1394. | Hofmann, K. A. 1394. | Ruff, O. 1364. |
| Bistrzycki, A. 1429. | Karzeff, N. 1164. | Rupe, H. 1398. |
| Braun, J. v. 1246, 1263,
1267, 1274. | Kaufmann, A. 1404. | Schmatloch, A. 1246. |
| Bredt, J. 1419. | Kerkovins, W. 1398. | Schmidlin, J. 1344. |
| Daube, A. 1183. | Kirschbaum, G. 1263. | Semmler, F. W. 1384. |
| Deutsch, H. 1246, 1267. | Knorr, L. 1350, 1354. | Tambor, J. 1237, 1239. |
| Ephraim, F. 1322. | Kostytschew, S. 1289. | Treidel, O. 1364. |
| Fichter, Fr. 1373. | Liebermann, C. 1186,
1218. | Tschugaeff, L. 1293. |
| Fischer, H. 1315. | Manz, H. 1343. | Vonderwahl, E. 1404. |
| Fleischer, K. 1171. | Mayer, E. W. 1384. | Voswinckel, H. 1242. |
| Fomin, W. 1293. | Ney, F. 1298. | de Weerth, F. 1242. |
| Freund, M. 1171, 1183. | Paschke, F. 1449. | Wedekind, E. 1298, 1449. |
| Frey, M. 1358. | Pistermann, A. 1289. | Wenk, W. 1373. |
| García-Banus, A. 1344. | Prandtl, W. 1343. | Werner, A. 1228. |
| Güschke, A. 1237. | Rabe, P. 1447. | Windaus, A. 1316. |
| Groh, J. 1441. | Reverdin, F. 1450. ³ | Zaleska-Mazurkiewicz, Z.
1429. |

Notizen für die Mitglieder:

Mit der C. F. Winter'schen Verlagsbuchhandlung (Leipzig) ist eine Vereinbarung getroffen worden, nach welcher den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft

J. Liebig's Annalen der Chemie

zu dem nachstehenden Vorzugspreise geliefert werden:

- | | |
|--|---|
| 20 Mk. bei portofreier Zusendung im Inlande | } pro Gruppe
von 4 Bänden zu
je 3 Heften, |
| (Deutschland und Österreich) | |
| 21 Mk. bei portofreier Zusendung im Auslande | |

während der Ladenpreis im Buchhandel 24 Mk. beträgt. Soeben hat eine neue Gruppe — Band 389—392 — zu erscheinen begonnen.

Die Bestellung geschieht durch Einzahlung des bezüglichen Betrages an den Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36, unter genauer Bezeichnung des Gewünschten und ausführlicher Angabe der Adresse des Bestellers.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft

— im Jahre 1867 gegründet — zählt zurzeit rund 3400 Mitglieder. Der Mitgliedsbeitrag beträgt für Mitglieder innerhalb des deutsch-österreichischen Postgebietes und Berliner außerordentliche Mitglieder **25 Mk.**, für Berliner ordentliche Mitglieder **30 Mk.**, für ausländische Mitglieder **32 Mk.** Hierfür erhalten die Mitglieder die

„**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**“

(Preis im Buchhandel **60 Mk.**). — Die Gesellschaft liefert das

„**Chemische Zentralblatt**“,

das durch rasch erscheinende Referate eine vollständige Übersicht sämtlicher Veröffentlichungen aus den Gebieten der reinen und angewandten Chemie gibt, den Mitgliedern für **40 Mk.** (Ausland **48 Mk.**) pro Jahr (Preis im Buchhandel **80 Mk.**).

Von Ende 1912 ab wird die Gesellschaft

„**Zweijährige Literatur-Register der organischen Chemie**“, geordnet nach Richters Formelsystem, erscheinen lassen, welche eine Fortsetzung von M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen bilden und den Mitgliedern ebenfalls zu einem Vorzugspreise geliefert werden sollen.

Ferner hat die Gesellschaft die Redaktion von

„**Beilstein's Handbuch der organischen Chemie**“

übernommen und in den Jahren 1899—1906 fünf Ergänzungsbände zur dritten Auflage herausgegeben. Preis dieser fünf Bände **108 Mk.** (Buchhändlerpreis **131 Mk.**). Eine vierte Auflage wird voraussichtlich 1914 zu erscheinen beginnen. — Den Mitgliedern werden sodann

„**J. Liebig's Annalen der Chemie**“

von der C. F. Winterschen Verlagsbuchhandlung gegen den Vorzugspreis von **20 Mk.** (Ausland 21 Mk.) pro Gruppe von 4 Bänden geliefert, während der Ladenpreis im Buchhandel **24 Mk.** beträgt.

In ihrem Vereinshause — dem zum Andenken an A. W. von Hofmann errichteten Hofmannhause, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4 — veranstaltet die Gesellschaft jährlich etwa

18 regelmäßige Sitzungen,

in denen wissenschaftliche Original-Vorträge gehalten und Referate über einzelne bei der »Berichte«-Redaktion eingelaufene Abhandlungen erstattet werden. Hierzu treten jährlich 2—3 Sitzungen, in denen hervorragende Fachmänner in

zusammenfassenden Vorträgen

die Entwicklung einzelner Gebiete der Chemie schildern. Diese Vorträge werden in den »Berichten« abgedruckt.

Im Hofmannhause ist die

Bibliothek

der Gesellschaft — rund 10000 Bände und 8000 kleinere Druckschriften umfassend — aufgestellt und an jedem Wochentage 4 Stunden geöffnet.

■ ■ ■ Anmeldungen neuer Mitglieder nimmt die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4, entgegen. Auf Wunsch werden Wahlformulare zur Vereinfachung der Anmeldungen zugesandt.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft

— im Jahre 1867 gegründet — zählt zurzeit rund 3400 Mitglieder. Der Mitgliedsbeitrag beträgt für Mitglieder innerhalb des deutsch-österreichischen Postgebietes und Berliner außerordentliche Mitglieder **25 Mk.**, für Berliner ordentliche Mitglieder **30 Mk.**, für ausländische Mitglieder **32 Mk.** Hierfür erhalten die Mitglieder die

„Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“

(Preis im Buchhandel **60 Mk.**). — Die Gesellschaft liefert das

„Chemische Zentralblatt“,

das durch rasch erscheinende Referate eine vollständige Übersicht sämtlicher Veröffentlichungen aus den Gebieten der reinen und angewandten Chemie gibt, den Mitgliedern für **40 Mk.** (Ausland **48 Mk.**) pro Jahr (Preis im Buchhandel **80 Mk.**).

Von Ende 1912 ab wird die Gesellschaft

„Zweijährige Literatur-Register der organischen Chemie“, geordnet nach Richters Formelsystem, erscheinen lassen, welche eine Fortsetzung von M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen bilden und den Mitgliedern ebenfalls zu einem Vorzugspreise geliefert werden sollen.

Ferner hat die Gesellschaft die Redaktion von

„Beilstein's Handbuch der organischen Chemie“

übernommen und in den Jahren 1899—1906 fünf Ergänzungsbände zur dritten Auflage herausgegeben. Preis dieser fünf Bände **103 Mk.** (Buchhändlerpreis **181 Mk.**). Eine vierte Auflage wird voraussichtlich 1914 zu erscheinen beginnen. — Den Mitgliedern werden sodann

„J. Liebig's Annalen der Chemie“

von der C. F. Winterschen Verlagsbuchhandlung gegen den Vorzugspreis von **20 Mk.** (Ausland 21 Mk.) pro Gruppe von 4 Bänden geliefert, während der Ladenpreis im Buchhandel **24 Mk.** beträgt.

In ihrem Vereinshause — dem zum Andenken an A. W. von Hofmann errichteten Hofmannhause, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4 — veranstaltet die Gesellschaft jährlich etwa

18 regelmäßige Sitzungen,

in denen wissenschaftliche Original-Vorträge gehalten und Referate über einzelne bei der »Berichte«-Redaktion eingelaufene Abhandlungen erstattet werden. Hierzu treten jährlich 2—3 Sitzungen, in denen hervorragende Fachmänner in

zusammenfassenden Vorträgen

die Entwicklung einzelner Gebiete der Chemie schildern. Diese Vorträge werden in den »Berichten« abgedruckt.

Im Hofmannhause ist die

Bibliothek

der Gesellschaft — rund 10000 Bände und 8000 kleinere Druckschriften umfassend — aufgestellt und an jedem Wochentage 4 Stunden geöffnet.

 Anmeldungen neuer Mitglieder nimmt die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4, entgegen. Auf Wunsch werden Wahlformulare zur Vereinfachung der Anmeldungen zugesandt.

